COSTIN D. NENIȚESCU

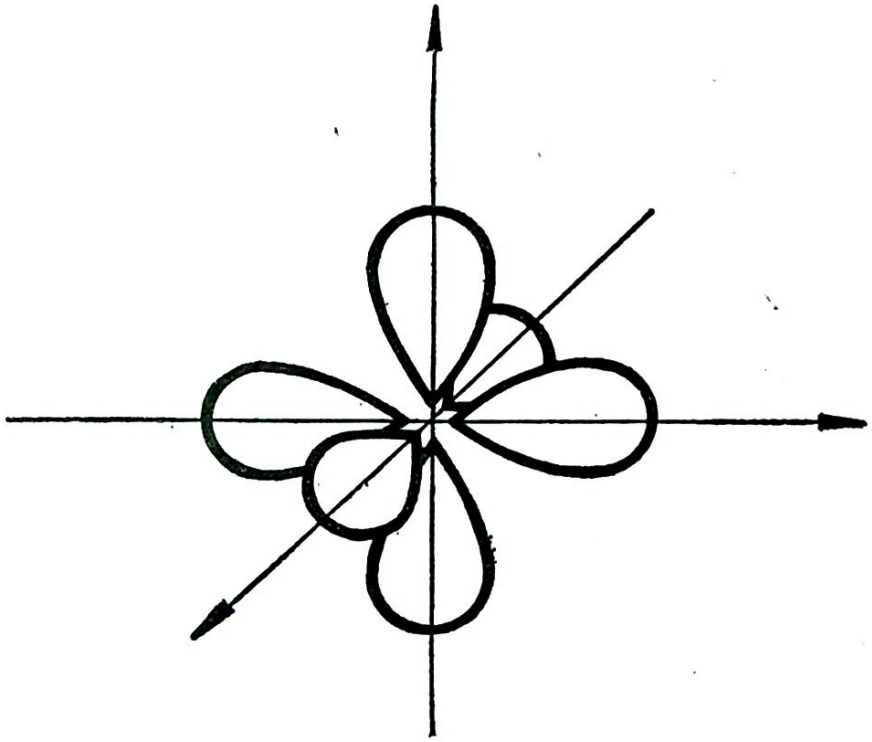
CHIMIE ANORGANICĂ

manual pentru licee de specialitate

COSTIN D. NENIȚESCU

Chimie anorganică

Manual pentru licee de specialitate



Editura didactică și pedagogică — București, 1972

CUPRINS

	Pag.
Capitolul I. Introducere în studiul chimiei	11
Obiectul chimiei	11
Ramurile chimiei	11
Substanţe. Amestecuri de substanţe	12
Fenomene fizice şi fenomene chimice	13
Caracterizarea substanţelor	13
Constante fizice ale substanţelor	14
Izolarea substanţelor din amestecuri	15
Exerciţii	19
Capitolul II. Structura atomului	21
Atomii — componente ale substanţelor	21
Nucleu, electroni, protoni, neutroni	21
Elemente	23
Ioni	25
Substanţe elementare şi combinaţii chimice	25
Izotopi	26
Masa atomică	28
Dimensiunile atomilor	30
Scurt istoric	30
Exerciţii	31
Capitolul III. Învelişul de electroni al atomilor	33
Orbitali	33
Straturi şi substraturi de electroni	33
Ocuparea cu electroni a straturilor şi substraturilor	37
Configuraţia electronică a elementelor	40
Exerciţii	40
Capitolul IV. Sistemul periodic al elementelor	42
Periodicitatea proprietăţilor elementelor. Sistemul periodic	42
Structura sistemului periodic. Perioade şi grupe	43
Legătura dintre sistemul periodic şi structura elementelor	43
Elemente electropozitive şi elemente electronegative. Metale şi nemetale	45
Scurt istoric	48
Exerciţii	48
Capitolul V. Legături chimice	49
Valenţă. Electroni de valenţă	49
Legătura electrovalentă (electrovalenţa)	50
Legătura covalentă (covalenţa)	51

Pag.

Masă moleculară 54
Valența elementelor și sistemul periodic 54
Exerciții 55

Capitolul VI. Combinații chimice 57

Amestec. Combinație 57
Legile proporțiilor în combinațiile chimice 60
Echivalenți chimici 60
Legea conservării masei 61
Scurt istoric 62
Exerciții 62

Capitolul VII. Substanțe gazoase. Legile gazelor 64

Stări de agregare 64
Relația volum-presiune la gaze 65
Relațiile volum-temperatură și presiune-temperatură la gaze 65
Explicația fizică a legilor gazelor 66
Temperatura absolută 67
Legea volumelor la combinarea gazelor 69
Legea lui Avogadro 70
Numărul lui Avogadro. Mol 71
Volum molar 72
Amestecuri de gaze. Presiune parțială 73
Calcule chimice 74
Scurt istoric 75
Exerciții 75

Capitolul VIII. Ioni. Electroliză. Structura cristalelor 78

Despre substanțe ionice și despre ioni 78
Electroliza 78
Legea echivalenților în electroliză 82
Semnificația fizică a legii echivalenților în electroliză 84
Cristale ionice 84
Alte tipuri de cristale 85
Scurt istoric 86
Structura elementelor 87
Exerciții 88

Capitolul IX. Obținerea elementelor. Hidrogenul 90

Elementele în natură 90
Metode generale pentru obținerea elementelor 90
Hidrogenul 91
Obținerea hidrogenului 91
Proprietăți fizice 92
Proprietăți chimice 94
Exerciții 98

Capitolul X. Oxigenul și combinațiile sale. Apa 100

Oxigenul 100
Obținerea oxigenului 100
Proprietăți fizice 102
Proprietăți chimice 102

Pag.

Ozonul 104
Combinaţiile oxigenului. Oxizii 105
Oxidul de hidrogen (apa), H_2O 106
Starea naturală 106
Proprietăţi fizice 108
Proprietăţile chimice ale apei 112
Peroxidul de hidrogen (apa oxigenată), H_2O_2 112
Peroxizi ionici 112
Proprietăţi chimice 113
Oxidare şi reducere 115
Exerciţii 116

Capitolul XI. Despre soluţii 118

Concentraţii 118
Solubilitatea 118
Solubilitatea gazelor în lichide 120
Urcarea punctului de fierbere şi depresiunea punctului de topire al soluţiilor 121
Osmoza şi presiunea osmotică 122
Determinarea masei moleculare la soluţiile electroliţilor 124
Exerciţii 125

Capitolul XII. Halogenii 126

Obţinerea halogenilor 126
Proprietăţi fizice 128
Proprietăţi chimice 129
Echilibre chimice 131
Combinaţiile halogenilor cu hidrogenul (hidracizii) 133
Acizii oxigenaţi ai clorului (oxiacizii clorului) 136
Exerciţii 138

Capitolul XIII. Acizi. Baze. Săruri 139

Definiţia acizilor şi bazelor 140
Reacţiile acid-bază în soluţie apoasă 142
Acizi tari şi acizi slabi. Baze tari şi baze slabe. 144
Ionizarea apei 146
Hidroliza sărurilor 147
Electroliza soluţiilor apoase diluate 148
Scurt istoric 149
Exerciţii 149

Capitolul XIV. Sulful 151

Starea naturală 151
Obţinerea industrială 152
Alotropie şi proprietăţi fizice 152
Proprietăţi chimice 154
Întrebuinţări 154
Hidrogenul sulfurat, H_2S 154
Sulfuri 155
Bioxidul de sulf, SO_2 şi acidul sulfuros, H_2SO_3 156
Trioxidul de sulf, SO_3 şi acidul sulfuric, H_2SO_4 157
Obţinerea industrială a acidului sulfuric 159
Întrebuinţările acidului sulfuric 163
Sulfaţii 163

Pag.

Acidul tiosulfuric. Tiosulfatul de sodiu 163
Starea de oxidaţie 164
Structura combinaţiilor oxigenate ale sulfului 165
Exerciţii 166

Capitolul XV. Azotul. Aerul. Gazele rare 168

Aerul 168
Compoziţie 168
Proprietăţi 169
Aerul lichid 169
Întrebuinţările aerului 170
Gazele rare 170
Stare naturală şi izolare 170
Proprietăţi 170
Întrebuinţări 171
Azotul 171
Obţinerea azotului 171
Proprietăţi 171
Întrebuinţări 172
Amoniacul, NH_3 172
Obţinere 172
Legea diminuării constrîngerii 173
Proprietăţile amoniacului 175
Săruri de amoniu 176
Întrebuinţările amoniacului şi ale sărurilor de amoniu 177
Hidrazina, $H_2N—NH_2$ 178
Hidroxilamina, $NH_2—OH$ 178
Oxizii şi oxiacizii azotului 179
Oxidul de azot, NO 179
Hipoazotida, NO_2 180
Acidul azotic, HNO_3 181
Preparare 181
Proprietăţi 181
Întrebuinţări 183
Azotaţii (nitraţii) 183
Pulberi şi explozivi 184
Trioxidul de azot, N_2O_3 şi acidul azotos, HNO_2 184
Structura compuşilor oxigenaţi ai azotului 185
Biochimia azotului 186
Îngrăşăminte chimice 187
Exerciţii 188

Capitolul XVI. Fosforul şi arsenul 190

Fosforul 190
Stare naturală 190
Obţinerea fosforului 190
Forme alotropice şi proprietăţi fizice 191
Proprietăţi chimice 191
Întrebuinţări 192
Oxizii şi oxiacizii fosforului 193
Trioxidul de fosfor 193
Pentoxidul de fosfor 193
Acidul fosforic 194
Acidul hipofosforos şi acidul fosforos 195
Acidul pirofosforic şi acizii polifosforici 195

Pag.

Structura compuşilor oxigenaţi ai fosforului 196
Întrebuinţările acidului fosforic şi ale fosfaţilor 197
Din biochimia fosforului 197
Arsenul, As 198
Stare naturală 198
Arsenul elementar 198
Hidrogenul arseniat, AsH_3 199
Trioxidul de arsen şi oxiacizii arsenului 200
Triclorura de arsen 200
Exerciţii 201

Capitolul XVII. Carbonul şi siliciul 202

Carbonul 202
Stare naturală 202
Diamantul şi grafitul 203
Cărbunii naturali 205
Cărbunii artificiali 205
Hidrocarburile şi chimia organică 208
Oxizii carbonului şi acidul carbonic 210
Oxidul de carbon 210
Bioxidul de carbon 212
Acidul carbonic 215
Carbonaţii 215
Combinaţiile carbonului cu cîteva alte elemente 217
Din biochimia carbonului şi a compuşilor săi 218
Siliciul 219
Stare naturală, obţinere 219
Halogenurile şi hidrurile siliciului 220
Bioxidul de siliciu, SiO_2 şi silicaţii 222
Schimbători de ioni 224
Tehnologia silicaţilor 224
Exerciţii 226

Capitolul XVIII. Borul 228

Stare naturală 228
Obţinere 228
Proprietăţi 228
Hidruri de bor (borani) 229
Compuşi oxigenaţi ai borului 229
Întrebuinţări ale borului şi ale compuşilor lui 229
Exerciţii 230

Capitolul XIX. Caracterizarea generală a metalelor 231

Locul metalelor în sistemul periodic 231
Proprietăţi fizice ale metalelor 231
Legătura metalică 232
Structura policristalină a metalelor 234
Aliaje 234
Proprietăţi chimice ale metalelor 235
Pile electrice 238
Metode generale pentru obţinerea metalelor 240
Coroziunea metalelor 244
Exerciţii 245

Pag.

Capitolul XX. Metalele din grupa I (metale alcaline) 246

Prezentare generală 246
Stare naturală 246
Obţinere 247
Proprietăţi fizice 247
Proprietăţi chimice 248
Identificare 249
Întrebuinţări 250
Proprietăţi fiziologice 250
Hidroxizi alcalini 250
Obţinere 250
Proprietăţi 252
Întrebuinţări 252
Carbonatul de sodiu 253
Exerciţii 253

Capitolul XXI. Metalele din grupa a II-a (metalele alcalino-pământoase) 254

Prezentare generală 254
Stare naturală 255
Obţinere 255
Proprietăţi fizice 255
Proprietăţi chimice 256
Întrebuinţări 257
Oxizi şi hidroxizi ai metalelor din grupa a II-a 258
Sulfatul de calciu 259
Carbonatul şi bicarbonatul de calciu 259
Apa dură 260
Identificarea metalelor din grupa a II-a 260
Proprietăţi fiziologice 261
Exerciţii 261

Capitolul XXII. Aluminiul 262

Prezentare generală 262
Stare naturală 262
Obţinere 262
Proprietăţi fizice 263
Proprietăţi chimice 264
Compuşi ai aluminiului 266
Întrebuinţări 267
Exerciţii 267

Capitolul XXIII. Metale din grupa a IV-a 268

Prezentare generală 268
Germaniul 268
Staniul 269
Plumbul 269
Exerciţii 271

Capitolul XXIV. Metale tranziţionale 272

Locul în sistemul periodic 272
Învelişurile de electroni 272
Caracterul chimic general 274
Combinaţii complexe 274
Exerciţii 276

Pag.

Capitolul XXV. Ferul 277

Prezentare generală 277
Stare naturală 277
Varietăţi tehnice de fer 277
Metalurgia fierului (siderurgia) 278
Fabricarea fontei 278
Fabricarea oţelului 282
Proprietăţi fizice ale ferului şi aliajelor sale 285
Proprietăţi chimice ale ferului 287
Compuşi ai ferului 288
Întrebuinţările aliajelor şi compuşilor ferului 289
Exerciţii 289

Capitolul XXVI. Alte metale tranziţionale 290

Cuprul 290
Stare naturală 290
Obţinere 290
Proprietăţi fizice 290
Proprietăţi chimice 290
Combinaţii ale cuprului 291
Întrebuinţări 292
Argintul 293
Stare naturală 293
Proprietăţi fizice 293
Proprietăţi chimice 293
Compuşi ai argintului 293
Întrebuinţări 294
Aurul 295
Stare naturală 295
Proprietăţi 295
Întrebuinţări 295
Zincul 295
Stare naturală 295
Obţinere 295
Proprietăţi 295
Întrebuinţări 296
Compuşi ai zincului 296
Mercurul (hidrargirul) 296
Stare naturală 296
Proprietăţi 296
Compuşi ai mercurului 296
Întrebuinţări 297
Exerciţii 297

Capitolul XXVII. Separarea şi identificarea cationilor metalelor 298

Grupe analitice 298
Grupa acidului clorhidric 299
Grupa hidrogenului sulfurat 299
Grupa sulfurii de amoniu 300
Grupa carbonatului de amoniu 301
Grupa magneziului şi a metalelor alcaline 302
Identificarea ionului de amoniu 303

Soluţiile exerciţiilor 304

Index alfabetic 313

CAPITOLUL I

INTRODUCERE ÎN STUDIUL CHIMIEI

Obiectul chimiei. *Chimia* este una din cele trei ştiinţe fundamentale ale naturii; celelalte două sînt *fizica* şi *biologia*.

Obiectul de studiu al biologiei este materia vie din plante şi animale. Fizica studiază structura materiei şi diferitele forme de energie. Prin *structură* înţelegem modul de alcătuire internă a materiei din particulele mici care o compun şi modul cum acestea se influenţează reciproc. Formele de energie studiate de fizică sînt de mai multe feluri: energie mecanică, termică, electrică, magnetică, radiantă, nucleară etc. Chimia se ocupă de asemenea cu structura materiei, dar îşi îndreaptă atenţia în special asupra diferitelor *specii* de materie posibile, *substanţele*.

Chimia *este ştiinţa care studiază structura substanţelor, proprietăţile lor şi transformările lor reciproce.*

Ramurile chimiei. Chimia este o ştiinţă experimentală. Cunoştinţele despre substanţe s-au dobîndit pe calea observaţiei şi a experienţei. Firesc, observaţiile despre nenumăratele substanţe găsite în natură sau obţinute artificial trebuie întîi catalogate şi clasificate, ca şi cunoştinţele despre transformarea acestor substanţe unele în altele. Acestea sînt sarcinile *chimiei descriptive* sau mai exact ale celor două mari diviziuni ale ei: *chimia anorganică* şi *chimia organică*.

Chimia s-a dezvoltat în strînsă legătură cu alte ştiinţe şi în primul rînd cu fizica. La graniţa dintre chimie şi fizică a apărut o ramură importantă a chimiei, numită *chimie fizică*. Ţinta chimiei fizice este de a generaliza observaţiile şi faptele privind proprietăţile, structura şi transformările substanţelor. Este greu sau chiar imposibil să ne ocupăm de substanţe fără a recurge la metodele chimiei fizice.

Dacă studiul chimiei s-ar limita la descrierea şi clasificarea substanţelor, s-ar acumula în curînd un noian de cunoştinţe atît de imens încît orice privire asupra întregului ar deveni imposibilă. Este de aceea necesar un fir călăuzitor prin labirintul nesfîrşit al faptelor, o *teorie* a chimiei.

Aceasta s-a creat încetul cu încetul, prin folosirea cuceririlor fizicii și ale chimiei cu privire la structura și proprietățile materiei.

Multe ramuri ale chimiei își propun scopuri limitate, dar cu atît mai importante cu cît sînt de mare folos economiei sau vieții omului. Printre acestea vom menționa, în primul rînd, *chimia analitică*, o disciplină care se ocupă de metodele pentru determinarea compoziției substanțelor. *Chimia sintetică* se ocupă dimpotrivă de metodele pentru a obține, pe cale artificială, substanțe de tot felul, utile omului, de obicei din alte substanțe sau din amestecuri apărînd în natură (materii prime naturale). *Chimia industrială* se ocupă de procesele și aparatele folosite în industria chimică. *Biochimia*, în sfîrșit, este acea ramură a chimiei care se ocupă de substanțele ce apar în organismele vii și de transformările lor în aceste organisme.

În afară de marea ei importanță ca o știință fundamentală a naturii, chimia stă la baza unei vaste *industrii chimice*. Afară de aceasta, chimia este de mare folos și altor ramuri de producție sau altor activități omenești ca: agricultura, industria extractivă (mineritul), metalurgia, fizica clasică și cea nucleară, industria transporturilor și a construcțiilor, biologia, medicina etc.

În economia țării noastre chimia joacă un rol de primă importanță. Bogatele resurse de materii prime aflate pe teritoriul Republicii Socialiste România (petrol, gaze naturale, sare, minereuri de metale etc.) sînt valorificate superior în puternice combinate chimice, cum sînt cele de la Borzești, Turnu-Măgurele, Govora, Pitești, Brazi, Craiova, Rîmnicu-Vîlcea și altele. În cursul planului cincinal 1971—1975 industria chimică românească va cunoaște o dezvoltare fără precedent. Politica consecventă a partidului și statului nostru, de promovare a acestui sector de frunte al economiei, se vădește și în volumul de investiții acordate industriei chimice în cursul planului cincinal 1971—75, investiții care se dublează față de cincinalul trecut.

Substanțe. Amestecuri de substanțe. S-a arătat mai înainte că obiectul de studiu al chimiei îl constituie substanțele. Substanțele sînt porțiuni de materie *omogene* și de *compoziție definită și invariabilă*. Este necesar să precizăm aceste noțiuni.

Apa curată de izvor sau de la robinet, sarea de bucătărie, zahărul, plumbul sînt *omogene*, adică au *aceeași compoziție și aceleași proprietăți în tot cuprinsul lor*. Lemnul, betonul, oțelul, granitul, apa tulbure a unui rîu sînt *eterogene*, fiindcă putem observa cu ochiul liber, cu ajutorul microscopului sau prin alte mijloace, că ele sînt alcătuite din mai multe componente. Pentru asemenea obiecte este indicat termenul de *materiale*.

Materialele, de felul celor menționate, sînt în mod evident *amestecuri* de mai multe substanțe și anume amestecuri *eterogene*. Există și amestecuri *omogene* de substanțe; acestea se numesc *soluții*. Soluții sînt, de exemplu, amestecurile care rezultă la dizolvarea de sare sau zahăr în apă. Există și soluții solide. Unele aliaje, de exemplu cel de aur cu argint, sînt soluții solide.

Deşi omogene, soluţiile nu au compoziţie invariabilă. O soluţie de sare în apă poate conţine multă sau puţină sare; la fel una de zahăr. În soluţiile acestea, dacă au fost amestecate în prealabil, sarea sau zahărul sînt însă uniform repartizate în tot cuprinsul lor.

Dacă lăsăm o asemenea soluţie într-un vas deschis, mai multă vreme, apa se evaporă, soluţia se concentrează. După un anumit timp, toată apa se evaporă şi rămîne numai sarea sau zahărul. S-a realizat astfel o *separare* a amestecului, în cazul acesta a soluţiei, în substanţele care o compun.

Fenomene fizice şi fenomene chimice. Substanţele pot suferi diferite transformări, care le modifică aspectul şi însuşirile. De exemplu, dacă apa este răcită suficient de puternic, ea îngheaţă (se solidifică). După cum se ştie, gheaţa se deosebeşte de apa lichidă prin unele însuşiri: este relativ dură, este mai uşoară (pluteşte deasupra apei) etc. Gheaţa şi apa lichidă se aseamănă însă prin aceea că au amîndouă aceeaşi compoziţie. Ele reprezintă două forme ale aceleiaşi substanţe: substanţa *apă*. De altfel, prin simplă încălzire gheaţa se transformă înapoi, în întregime, în apă lichidă.

Fenomenele în cursul cărora substanţele îşi păstrează identitatea sînt numite *fenomene fizice*. Îngheţarea apei şi topirea gheţii sînt deci fenomene fizice. În aceeaşi categorie de fenomene se încadrează vaporizarea lichidelor, lichefierea gazelor, dilatarea corpurilor la încălzire etc.

Substanţele pot suferi şi transformări care le schimbă compoziţia. Dacă de exemplu se pun cîteva cristale de zahăr pe o plită încinsă, acestea se topesc, lichidul rezultat începe să se închidă la culoare, degajă puternic vapori de apă şi gaze, transformîndu-se final într-o masă solidă neagră. Reziduul acesta are proprietăţi fundamental deosebite de cele ale substanţei iniţiale: el are culoare neagră, nu se dizolvă în apă, nu are gust dulce, nu se topeşte la încălzire uşoară. Se poate demonstra experimental că reziduul are compoziţie diferită de cea a zahărului. El reprezintă deci o altă substanţă, numită carbon. Aşadar, în cursul experienţei descrise zahărul s-a transformat în alte substanţe (carbon, apă şi o serie de gaze).

Fenomenele în cursul cărora unele substanţe se transformă în alte substanţe sînt numite *fenomene chimice* (sau *reacţii chimice*).

Caracterizarea substanţelor. Există un număr extrem de mare, putem spune nelimitat, de substanţe. Se pune deci întrebarea: cum deosebim o substanţă de alta? Răspunsul este: prin proprietăţile lor. *Fiecare substanţă are proprietăţi sau însuşiri caracteristice, ale ei proprii, prin care ea se deosebeşte de oricare altă substanţă.* Există substanţe care au unele proprietăţi comune, dar niciodată două substanţe diferite nu au toate proprietăţile identice. A cunoaşte o substanţă, înseamnă a cunoaşte proprietăţile ei. Cînd descriem o substanţă, descriem de fapt proprietăţile ei.

Distingem două feluri de proprietăţi ale substanţelor: *proprietăţi fizice* şi *proprietăţi chimice*. Cele dintîi se referă la o substanţă ca atare, neschimbată, deci sînt legate de fenomene fizice. Ultimele descriu transformările posibile ale substanţei în alte substanţe (fenomene chimice). Ne vom ocupa aici, pe scurt, numai de proprietăţile fizice generale, mai importante, ale substanţelor. Proprietăţile chimice ne interesează firesc în cel mai

înalt grad, dar ele nu pot fi generalizate în același mod căci variază mult de la o substanță la alta.

Constante fizice ale substanțelor. Proprietățile fizice ale substanțelor pot fi măsurate cu ajutorul aparatelor. Ori de cîte ori este posibil, rezultatele acestor măsurători sînt exprimate prin valori numerice.

În condiții fixe, proprietățile fizice ale unei substanțe sînt invariabile (constante). Numerele care exprimă aceste proprietăți, în condiții date, sînt numite de aceea *constante fizice ale substanței.*

Cu cît constantele fizice ale substanțelor sînt determinate mai exact, cu atît cunoștințele noastre despre substanțele studiate sînt mai complete. Cercetarea, în continuu progres, conduce la descoperirea de noi metode și aparate, din ce în ce mai perfecționate, pentru măsurarea proprietăților fizice ale substanțelor. Totodată se descoperă noi proprietăți ale substanțelor și, firește, metode pentru observarea acestora.

Unele constante fizice importante definesc *stările de agregare*, solidă, lichidă sau gazoasă, ale substanțelor. Apa, de exemplu, este lichidă la temperatura camerei și presiunea ambiantă. Răcită sub o anumită temperatură, apa se transformă în gheață. La aceeași temperatură gheața se topește. Încălzită peste o anumită temperatură apa fierbe, transformîndu-se în întregime în vapori. La aceeași temperatură vaporii de apă, răciți, se condensează, trecînd în apă. După cum se știe, în scara termometrică obișnuită (scara lui Celsius) prima din aceste temperaturi, temperatura de topire sau *punctul de topire* al gheții (prescurtat p.t.), se notează cu 0° (uneori 0°C), iar temperatura sau *punctul de fierbere* al apei (prescurtat p.f.) cu 100° (sau 100°C).

Toate substanțele au puncte de topire și puncte de fierbere constante (la o anumită presiune dată). Aceste constante fizice variază foarte mult de la o substanță la alta, după cum se vede din următoarele exemple:

hidrogenul	apa	plumbul	clorura de sodiu (sarea)	oxidul de calciu (varul nestins)
p.t. — 257°	0°	327°	801°	2575°
p.f. — 253°	100°	1620°	1440°	foarte înalt

O altă proprietate fizică importantă a substanțelor este *densitatea.* Prin densitate (simbol ρ) se înțelege raportul dintre masă și volum sau masa unității de volum a unei substanțe:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Unitatea de densitate este masa, exprimată în grame, a unui centimetru cub de substanță (g/cm^3). O altă unitate de densitate este masa, în kilograme, a unui metru cub de substanță (kg/m^3). În cazul substanțelor gazoase se obișnuiește ca densitatea să se exprime în grame la litru de gaz (g/l).

Se știe că volumul substanțelor variază cu temperatura. Cele mai multe substanțe se dilată la încălzire și se contractă la răcire. În cazul gazelor, volumul se modifică și în funcție de presiune; gazele se comprimă dacă presiunea crește. Variația de volum afectează bineînțeles valoarea densității și de aceea este necesar, atunci cînd se indică densitatea unei substanțe, să se specifice condițiile în care a fost măsurată. Densitatea apei de 4° este egală cu 1 g/cm³. De obicei densitatea substanțelor solide sau lichide se măsoară la 20° sau 25°, aceea a gazelor la 0° și presiunea de o atmosferă.

Solubilitatea în diferiți solvenți este o proprietate importantă a substanțelor, care intervine în numeroase utilizări ale acestora. Despre solubilitatea substanțelor și despre soluții se va trata mai departe, într-un capitol separat.

Un interes deosebit și multilateral prezintă comportarea substanțelor față de diferite feluri de radiații electromagnetice. *Culoarea* substanțelor, de pildă, este determinată de modul cum ele absorb sau reflectă diferitele radiații ale luminii vizibile. (Lumina, ca și undele de radio, este constituită din radiații electromagnetice; radiațiile ce compun lumina au însă frecvențe mai mari (lungimi de undă mai mici) decît undele de radio.) Nu mai puțin importante sînt însă, pentru studiul substanțelor, și radiațiile cu frecvență mai mare decît lumina vizibilă (lumina ultravioletă și razele X) și cele cu frecvență mai mică (lumina infraroșie și microundele sau undele de radio cu lungime de undă mică). Pentru măsurarea influenței fiecăruia din aceste tipuri de radiații asupra substanțelor se utilizează aparate de măsură speciale numite spectrofotometre.

Alte proprietăți importante ale materiei sînt cele magnetice și electrice. Studiul comportării substanțelor în cîmp electric și în cîmp magnetic oferă informații foarte prețioase referitoare la structura lor.

Izolarea substanțelor din amestecuri. Aproape niciodată substanțele nu apar pure în natură sau în produsele industriei sau laboratoarelor. Una din primele și cele mai importante sarcini ale chimistului este de a separa substanțele din amestecuri sau de a le purifica (adică de a îndepărta componentele care apar în proporție mică în amestecuri, așa-numitele *impurități*).

Cel mai simplu este cazul separării unui amestec compus din *faze* diferite. *Se numește fază o parte omogenă a unui amestec, separată de alte părți ale amestecului prin suprafețe despărțitoare.* Un exemplu este un amestec de ulei sau de benzină cu apă. Cele două lichide sînt insolubile unul în celălalt. Introduse în același vas ele formează două straturi, separate printr-o suprafață vizibilă. Pentru separarea lor ne servim de o pîlnie de separare, a cărei funcționare este ușor de înțeles din figura 1.

Un alt caz este acela cînd una din faze este lichidă și cealaltă solidă. În multe reacții chimice, avînd loc într-un lichid, se formează o substanță solidă, un așa-numit *precipitat*, dispersat în lichid. Amestecul acesta este numit *suspensie*. La ședere, particulele de precipitat se depun la fundul vasului în care s-au format, fiind acoperite de lichid. Un mod de a separa cele două faze este de a scurge lichidul. Operația se numește *decantare* (fig. 2).

Decantarea este întotdeauna o operație imperfectă căci o parte din lichid rămîne în precipitat. Mult mai eficace este *filtrarea*. Aceasta constă în tre-

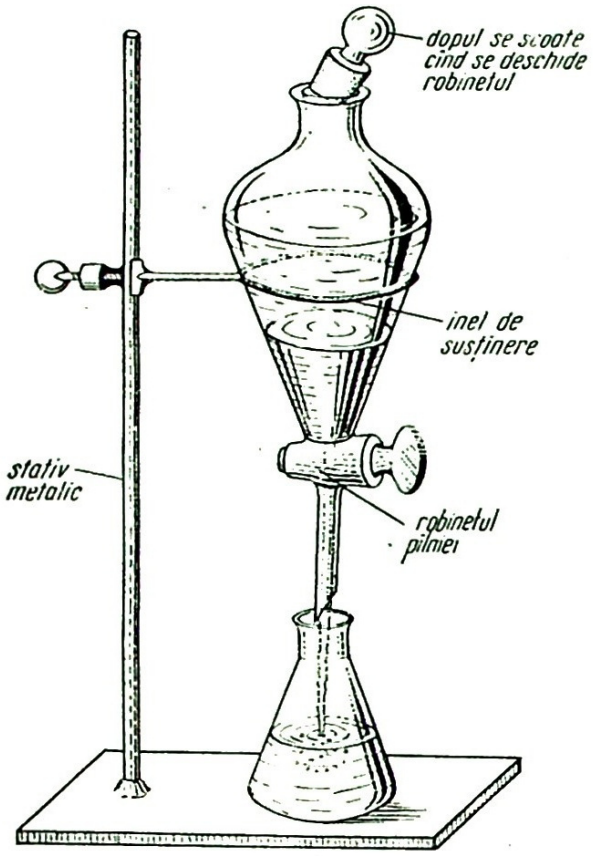


Fig. 1. Pîlnie de separare.

cerea amestecului printr-un *filtru*, care reține precipitatul sau substanța solidă însă este străbătut de lichid. Există nenumărate tipuri de aparate de filtrare, diferind prin dimensiunile lor, natura materialului și mărimea porilor filtrului, prin folosirea de vid sau presiune pentru a grăbi filtrarea.

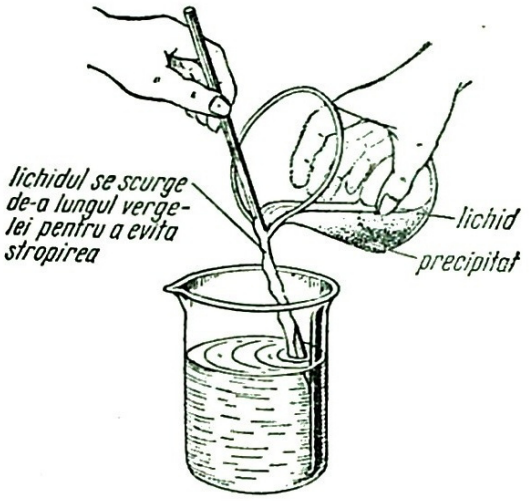


Fig. 2. Decantarea.

În figura 3 se descrie cel mai simplu dispozitiv de filtrare, mult folosit în laborator.

Un alt dispozitiv, mult utilizat, este cel de filtrare sub presiune redusă. Hîrtia de filtru, de formă circulară, se aplică peste placa găurită a filtrului de porțelan sau sticlă, fixat, cu o garnitură de cauciuc, peste vasul de filtrare, din care se suge aerul cu o pompă (fig. 4).

După filtrare, precipitatul se spală cu un solvent în care nu se dizolvă (fig. 5).

Din amestecurile de substanțe solide, componentele se izolează prin *cristalizare*. Întîi se caută, prin încercări succesive cu cantități mici de amestec, solventul cel mai potrivit. Soluția obținută se filtrează de reziduurile insolubile, apoi se lasă într-un cristalizor (fig. 6) să se evapore pînă la un anumit punct. Cristalele depuse se izolează prin filtrare. Filtratul rămas se evaporă uneori în continuare, obținîndu-se noi cristale, de obicei mai puțin pure.

Un alt procedeu, utilizat mai des, folosește un solvent în care substanța este mai solubilă la cald decît la rece. Soluția concentrată, caldă, se fil-

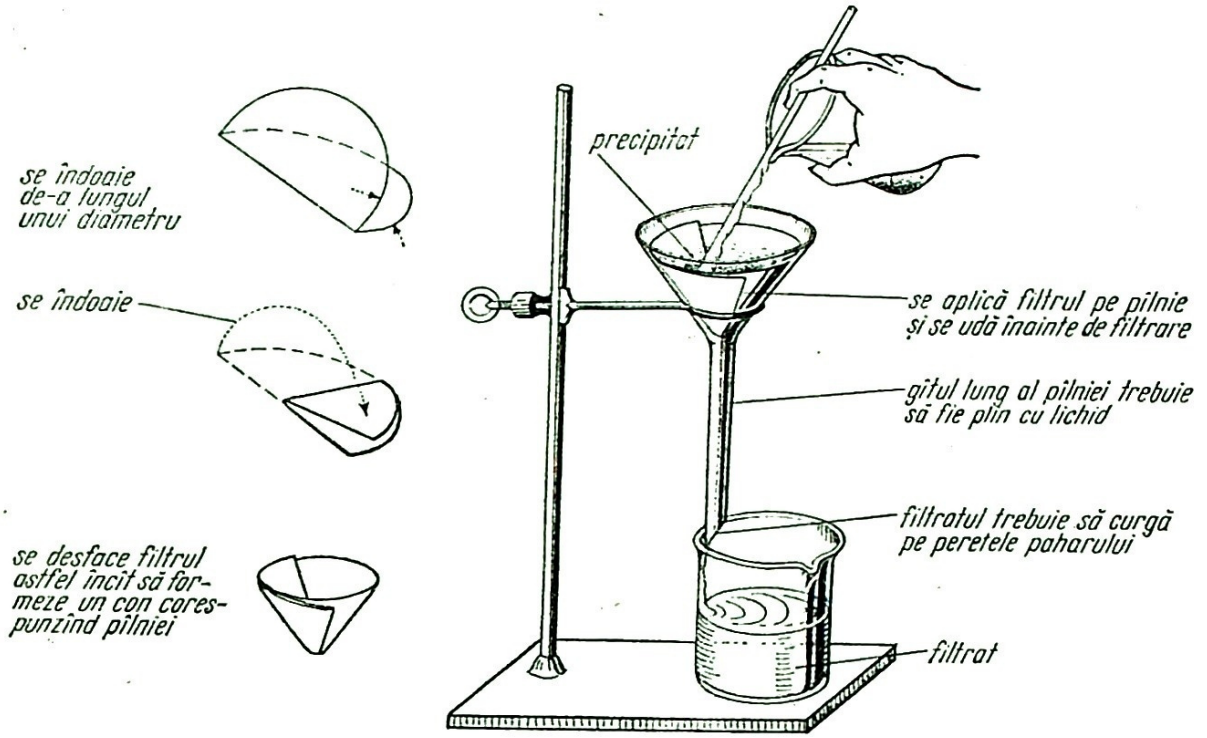


Fig. 3. Operațiile unei filtrări în laborator, prin hîrtie de filtru.

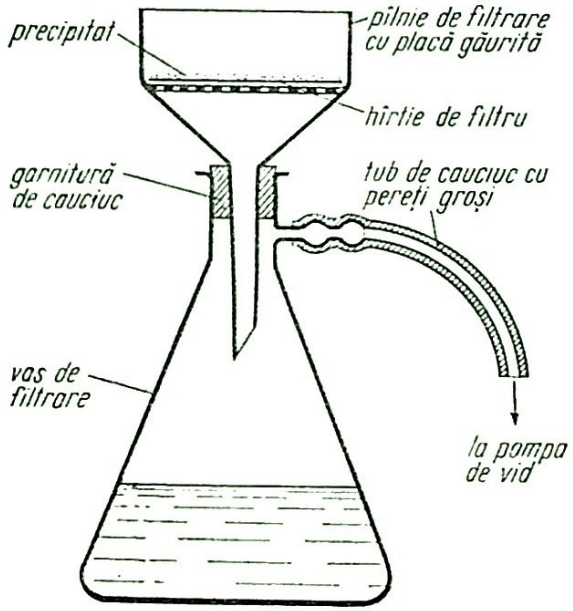


Fig. 4. Dispozitiv de filtrare sub presiune redusă.

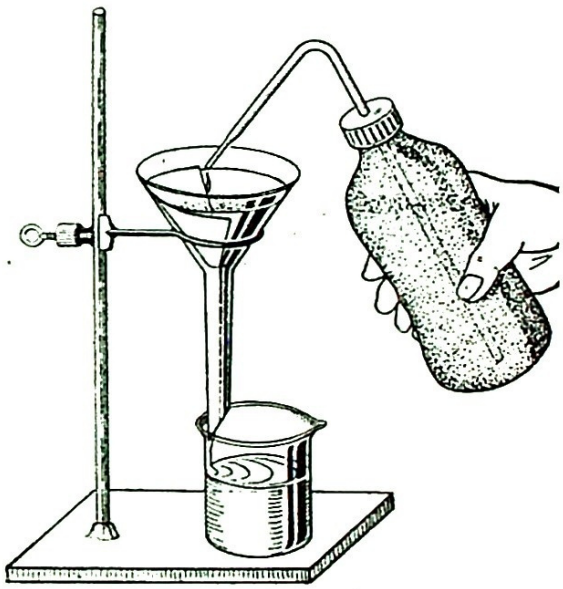


Fig. 5. Spălarea precipitatului cu apă, dintr-un stropitor. (Se folosește un vas de polietilenă, avînd fixat în dop un tub de sticlă, îndoit și efilat. Lichidul iese prin presarea ușoară a pereților flexibili ai vasului.)

trează pentru a se îndepărta componentele greu solubile. La răcire, substanța se depune cristalizată. Cristalele sînt cu atît mai mari și mai bine formate cu cît soluția s-a răcit mai încet. După răcire cristalele se izolează prin filtrare. Filtratul conține acele componente ale amestecului care sînt mai solubile decît substanța care a cristalizat. Dacă filtratul conține o a doua substanță care ne interesează, aceasta poate fi izolată fie prin evaporare într-un cristalizor, fie prin îndepărtarea completă a solventului și repetarea cristalizării din același solvent sau din altul. Operația se numește *cristalizare fracționată*.

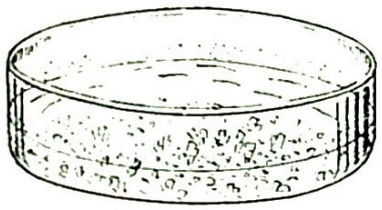


Fig. 6. Cristalizor.

Amestecurile se topesc la temperaturi diferite, de obicei mai joase, decît substanțele pure. Prin determinarea punctului de topire ne asigurăm dacă substanța cristalizată obținută este pură. În caz contrar, cristalizarea se repetă pînă ce punctul de topire nu mai variază, adică pînă se atinge punctul de topire al substanței pure.

Lichidele se separă, sau se purifică, prin *distilare*. Un aparat de distilare simplu este redat în figura 7. Prin încălzire, lichidul este transformat în vapori, care sînt condensați apoi într-un răcitor. Distilatul se culege într-un vas, la capătul răcitorului. Termometrul introdus în vapori servește la măsurarea temperaturii de fierbere a substanței sau a amestecului.

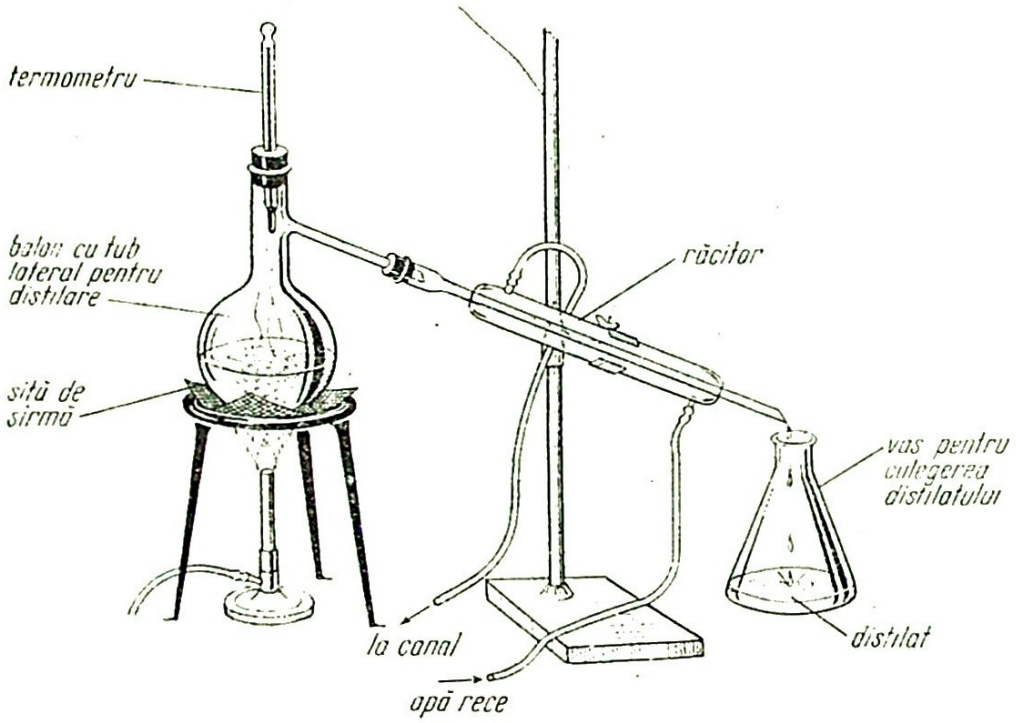


Fig. 7. Instalație de distilare în laborator.

Componentele mai volatile ale amestecului (cele care fierb la temperatură mai joasă) distilă întîi. De aceea se culege întîi un așa-numit *cap de distilare*. Apoi se schimbă vasul pentru culegerea *distilatului* și se distilă substanța. În balonul de distilare rămîne un *reziduu*, conținînd componentele mai puțin volatile ale amestecului. Dacă amestecul conține două sau mai multe lichide volatile, acestea se culeg în vase de distilare separate. Operația se numește *distilare fracționată*. Astfel, un amestec de alcool și apă, cum este vinul, începe să fiarbă la aproximativ 80° și apoi temperatura se urcă progresiv pînă la 100°. Alcoolul pur fierbe la 78°. Pentru a obține alcool curat, prima fracțiune culeasă se redistilă, pînă se obține alcool (aproape) pur, fierbînd la 78°.

Puritatea unei substanțe este o noțiune relativă. O substanță absolut pură, care să nu conțină nici o urmă de substanță străină, nu se poate prepara. În practică, atunci cînd spunem despre o substanță că este pură, înțelegem că are o proporție de impurități suficient de redusă pentru a nu modifica proprietățile dorite ale substanței.

Pentru multe scopuri o substanță de puritate 99% este considerată pură. Alteori se cere o puritate mult mai mare. Cuprul folosit drept conductor electric trebuie să fie de puritate 99,9%, căci urmele de impurități fac să scadă conductibilitatea electrică. Siliciul din care se fabrică semiconductorii trebuie să fie încă și mai pur.

EXPERIENȚE. *a*. Se separă un amestec de ulei și apă folosind pîlnia de separare (vezi fig. 1). Ce se întîmplă dacă dopul pîlniei nu este scos atunci cînd deschidem robinetul?

b. Se prepară o suspensie de hidroxid de magneziu, $Mg(OH)_2$, sau hidroxid de aluminiu, $Al(OH)_3$, amestecînd într-un pahar o soluție diluată dintr-o sare de magneziu sau de aluminiu (de exemplu sulfat) cu o soluție diluată de amoniac. Se lasă să se depună precipitatul, apoi se decantează, așa cum este indicat în figura 2.

c. Se filtrează prin filtrul conic (vezi fig. 3) o suspensie preparată ca la punctul *b*.

d. Se filtrează sub presiune redusă (vezi fig. 4) o suspensie preparată ca la experiența de la punctul *b*. Care dintre cele trei operații de separare a suspensiei vi se pare mai avantajoasă ? De ce ?

e. Separarea sulfatului de cupru din soluție apoasă, prin cristalizare. Se prepară la rece o soluție de sulfat de cupru în apă. Se concentrează soluția, fie lăsînd-o cîteva zile să se evapore într-un cristalizor, fie prin fierbere. Se filtrează cristalele formate (după răcirea soluției, în cazul concentrării prin fierbere).

f. Se separă alcool din vin prin distilare fracționată (vezi figura 7).

EXERCIȚII *

1. *a*. Un amestec de gheață și apă este omogen?
   b. Dar o soluție de zahăr în apă?
2. Dați exemple de cazuri în care un amestec eterogen devine omogen
3. Dați exemple de cazuri în care un amestec omogen devine eterogen
4. Dați exemple de alte materiale decît cele menționate în prezentul capitol.

* Vezi soluțiile exercițiilor la pagina 304.

5. *a.* Dacă se răceşte apa la 0°, se formează cristale de gheaţă.

b. Dacă se pune puţin zahăr în apă şi se amestecă un timp, zahărul dispare.

c. Dacă aprindem o bucată de cărbune, ea arde degajînd fum şi gaze; rămîne cenuşa.

Arătaţi care dintre fenomenele descrise mai sus sînt fenomene fizice şi care sînt fenomene chimice.

6. Cît cîntăreşte un bloc de marmură de formă cubică, cu muchia de 0,8 m, dacă densitatea marmurei este de 2,7 g/cm^3?

7. Să se calculeze densitatea petrolului brut ştiind că 10 litri cîntăresc 8 kg, la 20°C.

8. Într-o sticlă de 1 l se introduc succesiv cîte 100 ml de petrol, apă şi mercur. Cîte faze se separă?

9. Cîte faze sînt într-un amestec de nisip şi pilitură de fer?

10. Cîte faze şi cîte substanţe se găsesc într-un amestec de apă, gheaţă şi nisip?

11. Cum se poate separa în componente un amestec de nisip şi sare?

CAPITOLUL II

STRUCTURA ATOMULUI

Atomii — componente ale substanțelor. Cercetarea amănunțită și multilaterală a substanțelor a arătat că acestea sînt alcătuite din particule foarte mici, numite *atomi*. De existența atomilor nu putem lua cunoștință direct cu ajutorul organelor de simț, deoarece dimensiunile lor sînt extrem de reduse, iar proprietățile atomilor individuali imperceptibile. Numeroase experiențe, efectuate cu ajutorul aparatelor, au arătat însă în mod neîndoios că substanțele sînt constituite din atomi.

Atomii nu sînt toți identici. Diamantul, de exemplu, este compus din atomi de un anumit tip, iar mercurul din atomi de alt tip. Dacă toți atomii ar fi la fel, nu ar exista o varietate atît de mare de substanțe, deosebite uneori atît de mult prin proprietățile lor.

Există și cazuri în care două sau mai multe substanțe sînt alcătuite din atomi de aceeași natură și totuși au proprietăți diferite (de exemplu diamantul și grafitul). Aceasta se explică prin faptul că atomii se pot lega între ei în diferite moduri.

În sfîrșit, în alte cazuri deosebirile dintre substanțe decurg din faptul că atomii de diferite tipuri pot intra în compunerea substanțelor în proporții diferite. O substanță care conține de pildă două feluri de atomi, anume în proporție egală (1:1), este deosebită de substanța care conține aceleași feluri de atomi, însă în proporție de 1:2. În general:

proprietățile substanțelor *sînt determinate de natura și proporția atomilor care le compun, precum și de modul cum aceștia sînt legați între ei, adică de* **structura substanțelor.**

Cunoașterea substanțelor este deci legată de cunoașterea atomilor. De aceea studiul chimiei începe în mod necesar cu studiul atomilor.

Nucleu, electroni, protoni, neutroni. S-a crezut multă vreme, în mod greșit, că atomii sînt cele mai mici particule materiale posibile. Această părere este exprimată chiar în cuvîntul „atom", cuvînt ce derivă din limba

greacă și înseamnă „ce nu poate fi tăiat". În realitate, atomii sînt alcătuiți din particule mai mici.

Orice atom are în partea sa centrală un *nucleu*, care poartă sarcină electrică pozitivă. În jurul nucleului se rotesc, cu viteză foarte mare, niște particule cu sarcină negativă, numite *electroni* (fig. 8). Într-un atom neutru sarcina electrică a nucleului este egală ca mărime cu sarcina totală a electronilor. Electronul este notat simbolic cu e (sau e^-).

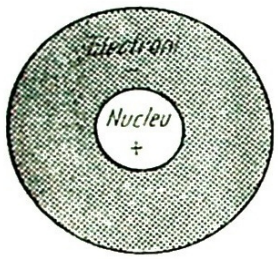


Fig. 8. Reprezentare schematică a unui atom.

Nucleul atomului, la rîndul lui, este alcătuit din particule mai simple: *protoni* și *neutroni*. Protonul, notat cu p, are o sarcină electrică pozitivă egală ca mărime cu cea a unui electron, însă de semn contrar. Neutronul (simbol n) este, așa cum arată și numele lui, neutru din punct de vedere electric. Aceasta înseamnă că mărimea sarcinii electrice a nucleului (sarcină nucleară) este determinată doar de numărul de protoni.

La scară atomică, se consideră ca unitate de sarcină negativă sarcina electronului (—1), iar ca unitate de sarcină pozitivă sarcina protonului (+1). Așadar, putem spune că un nucleu care conține un proton are sarcina +1, altul cu 2 protoni are sarcina +2 sau, în general, că sarcina nucleară este egală cu numărul de protoni din nucleu.

După cum am văzut mai sus, într-un atom neutru sarcina pozitivă a nucleului este compensată de sarcina negativă a electronilor. Cum un proton și un electron au sarcini egale ca mărime, rezultă că numărul de protoni din nucleu trebuie să fie egal cu numărul de electroni ce se rotesc în jurul nucleului.

Protonul și neutronul au mase aproximativ egale. Aceste particule sînt însă mult mai grele (de circa 1840 ori) decît electronul. Din această cauză, masa unui atom este concentrată aproape în întregime în nucleu. Pentru scopurile obișnuite ale chimiei, se poate considera că masa unui atom nu se modifică practic dacă el primește ori cedează unul sau mai mulți electroni.

Cunoștințele noastre despre modul în care sînt orînduiți protonii și neutronii în interiorul nucleului sînt foarte sărace. De asemenea nu se cunoaște natura forțelor care mențin aceste particule în nucleu (forțe nucleare). Domeniile acestea sînt astăzi intens cercetate. Se știe totuși, din experiență, că aceste forțe sînt foarte mari, mult mai mari decît forțele de atracție dintre electroni și nucleu. În procesele de transformare a nucleelor, cum sînt cele care au loc în reactoarele nucleare, se degajă de aceea cantități foarte mari de energie.

Mult mai bogate și mai bine înțelese sînt datele referitoare la felul în care sînt orînduiți electronii în jurul nucleului. Acest subiect va fi de aceea tratat amănunțit în capitolul următor.

În afară de particulele întîlnite pînă acum, electroni, protoni, neutroni, există și alte particule simple, pozitroni, mezoni, neutrino și

altele, care apar în cursul transformărilor nucleelor. Toate aceste particule se numesc *particule elementare*. Cu studiul lor se ocupă fizica nucleară.

Elemente. S-a arătat mai înainte că substanţele sînt compuse din diferite feluri de atomi. Vom preciza acum modul în care se deosebesc între ele aceste specii de atomi.

Cercetarea proprietăţilor şi structurii substanţelor a arătat că proprietăţile lor chimice depind de *numărul de electroni* pe care îi posedă atomii. De exemplu, o substanţă compusă din atomi care au cîte doi electroni are cu totul alte proprietăţi decît o substanţă ai cărei atomi posedă trei electroni. Numărul de electroni ar părea deci un criteriu de clasificare a atomilor, care ar fi convenabil pentru scopurile chimiei. În realitate, folosirea unui astfel de criteriu ar fi îngreuiată de faptul că atomii cedează sau primesc electroni, în cursul reacţiilor chimice. Mai înainte (pag. 22) am stabilit însă că numărul de electroni dintr-un atom neutru este egal cu *numărul de protoni din nucleu*. Ori, acesta din urmă nu se modifică în timpul reacţiilor chimice. Aşadar, atomii se pot clasifica în funcţie de numărul de protoni din nucleu (egal cu mărimea sarcinii nucleare). Acest număr, important pentru identificarea unui atom, se notează cu Z şi este numit *număr atomic*. Deci:

numărul atomic (**Z**) *este egal cu numărul de protoni din nucleu (sarcina nucleară).*

Conform clasificării după numărul atomic, atomii sînt împărţiţi în categorii numite *elemente chimice* sau, pe scurt, *elemente*. Aşadar:

un **element** *este o specie de atomi cu aceeaşi sarcină nucleară (acelaşi număr de protoni în nucleu, sau acelaşi număr atomic* **Z**).

Fiecare element poartă o denumire proprie, însă poate fi desemnat, în mod prescurtat, printr-un *simbol* (numit şi *simbol chimic*) care are uz internaţional (vezi tabelul 1). Acest simbol se compune dintr-o literă sau două ale denumirii latine sau greceşti a elementului.

Atomii cei mai simpli sînt cei ai elementului numit *hidrogen* (simbol H). Nucleul atomului de hidrogen este constituit doar dintr-un proton, în jurul căruia se roteşte un electron. Sarcina nucleară a hidrogenului este deci $+1$, iar numărul atomic Z este 1 (vezi fig. 9).

Elementul cu număr atomic $Z=2$ (şi sarcină nucleară $+2$) se numeşte *heliu* (simbol He), cel cu număr atomic $Z=3$ este *litiul* (simbol Li) etc. Pînă în prezent se cunosc în total 104 elemente, avînd nuclee cu sarcini pozitive variind de la $+1$ la $+104$ şi, în stare de atomi neutri, un număr

Tabelul 1

Elementele chimice

Număr atomic (Z)	Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Denumire	Simbol
1	Hidrogen	H	53	Iod	I
2	Heliu	He	54	Xenon	Xe
3	Litiu	Li	55	Cesiu	Cs
4	Beriliu	Be	56	Bariu	Ba
5	Bor	B	57	Lantan	La
6	Carbon	C	58	Ceriu	Ce
7	Azot	N	59	Praseodim	Pr
8	Oxigen	O	60	Neodim	Nd
9	Fluor	F	61	Prometiu	Pm
10	Neon	Ne	62	Samariu	Sm
11	Sodiu	Na	63	Europiu	Eu
12	Magneziu	Mg	64	Gadoliniu	Gd
13	Aluminiu	Al	65	Terbiu	Tb
14	Siliciu	Si	66	Disprosiu	Dy
15	Fosfor	P	67	Holmiu	Ho
16	Sulf	S	68	Erbiu	Er
17	Clor	Cl	69	Tuliu	Tm
18	Argon	Ar	70	Yterbiu	Yb
19	Potasiu	K	71	Luteţiu	Lu
20	Calciu	Ca	72	Hafniu	Hf
21	Scandiu	Sc	73	Tantal	Ta
22	Titan	Ti	74	Wolfram	W
23	Vanadiu	V	75	Reniu	Re
24	Crom	Cr	76	Osmiu	Os
25	Mangan	Mn	77	Iridiu	Ir
26	Fer	Fe	78	Platină	Pt
27	Cobalt	Co	79	Aur	Au
28	Nichel	Ni	80	Mercur	Hg
29	Cupru	Cu	81	Taliu	Tl
30	Zinc	Zn	82	Plumb	Pb
31	Galiu	Ga	83	Bismut	Bi
32	Germaniu	Ge	84	Poloniu	Po
33	Arsen	As	85	Astatin	At
34	Seleniu	Se	86	Radon	Rn
35	Brom	Br	87	Franciu	Fr
36	Kripton	Kr	88	Radiu	Ra
37	Rubidiu	Rb	89	Actiniu	Ac
38	Stronţiu	Sr	90	Toriu	Th
39	Ytriu	Y	91	Protactiniu	Pa
40	Zirconiu	Zr	92	Uraniu	U
41	Niobiu	Nb	93	Neptuniu	Np
42	Molibden	Mo	94	Plutoniu	Pu
43	Techneţiu	Tc	95	Americiu	Am
44	Ruteniu	Ru	96	Curiu	Cm
45	Rodiu	Rh	97	Berkeliu	Bk
46	Paladiu	Pd	98	Californiu	Cf
47	Argint	Ag	99	Einsteiniu	Es
48	Cadmiu	Cd	100	Fermiu	Fm
49	Indiu	In	101	Mendeleviu	Md
50	Staniu	Sn	102	Nobeliu	No
51	Antimoniu	Sb	103	Lawrenciu	Lw
52	Telur	Te			

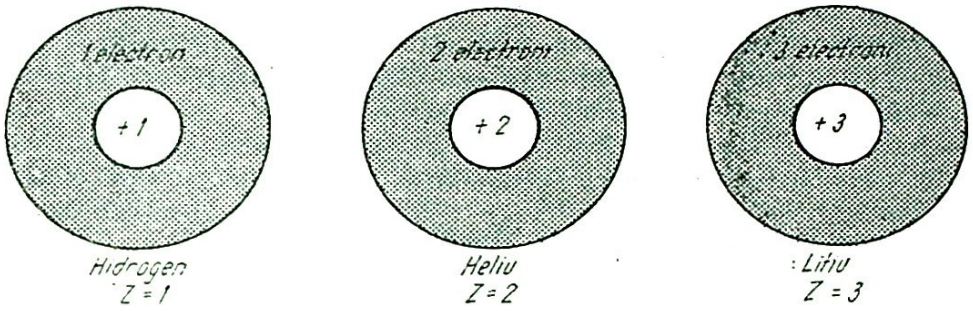


Fig. 9. Reprezentare schematică a atomilor de hidrogen, heliu și litiu.

de electroni egal cu sarcina nucleară. Nu toate aceste elemente se găsesc în natură; 14 dintre ele au fost obținute pe cale artificială, în laboratoare de fizică nucleară. (Pentru elementul cu $Z = 104$, obținut recent, nu s-a hotărît încă denumirea oficială.)

Ioni. Am văzut mai înainte că într-un atom neutru sarcina pozitivă a nucleului este compensată de sarcina negativă a electronilor. Există însă și atomi în care cele două sarcini nu se echilibrează, deoarece numărul de electroni este mai mare sau este mai mic decît numărul de protoni din nucleu. În ansamblu, acești atomi sînt încărcați deci cu sarcină electrică. Ei sînt numiți *ioni*.

Se numesc **ioni** *atomii în care numărul de electroni este diferit de numărul de protoni din nucleu (atomi care poartă sarcină electrică).*

Dacă sarcina electronilor este mai mică decît sarcina nucleului, ionul este încărcat cu sarcină pozitivă și se numește de aceea *ion pozitiv*. Într-un ion cu sarcină negativă, un *ion negativ*, numărul electronilor depășește pe cel al protonilor.

Un ion se notează cu simbolul chimic al atomului însoțit de un indice superior care arată semnul și mărimea sarcinii ionului. Mărimea sarcinii unui ion este evident egală cu diferența dintre numărul de protoni din nucleu (numărul atomic Z) și numărul de electroni. Astfel, F^- reprezintă un ion de fluor ($Z = 9$) care are 10 electroni, Be^{2+} este un ion de beriliu ($Z = 4$) cu 2 electroni. Altfel spus, sarcina ionilor pozitivi este egală cu numărul de electroni cedați de atomul neutru, iar sarcina ionilor negativi este egală cu numărul de electroni primiți de atomul neutru.

Substanțe elementare și combinații chimice. În sensul folosit pînă acum, cuvîntul „element" nu desemnează o substanță, ci doar o specie de atomi cu un anumit număr de protoni în nucleu, indiferent de numărul de electroni care se rotesc în jurul nucleului. Numai în atomul *neutru* numărul de electroni este egal cu numărul de protoni. Atomul poate însă să nu fie neutru, fără să-și piardă prin aceasta identitatea sa de element. De

exemplu, atomul neutru de sodiu, Na, și ionul de sodiu, Na^+, reprezintă amîndoi același element (elementul sodiu, $Z = 11$), deși fiecare din ei intră în compunerea unor substanțe deosebite.

Dintr-o imperfecție a limbajului chimic, cuvîntul „element" este folosit însă și pentru a desemna o *substanță*, și anume o substanță ai cărei atomi au aceeași sarcină nucleară. În acest caz un sinonim mai indicat este acela de *substanță elementară*. Așadar:

---

un **element** (*o* **substanță elementară**) *este o substanță alcătuită din atomi cu aceeași sarcină nucleară (același număr atomic Z).*

Astfel de substanțe sînt, de exemplu, diamantul, fosforul alb și cel roșu, oxigenul și azotul din aer etc.

Dacă vrem să precizăm faptul că numele elementului este folosit în sens de substanță și nu de specie de atomi, putem utiliza denumiri ca: oxigen elementar, azot elementar, fosfor elementar etc.

În afară de substanțele elementare există, bineînțeles, un număr mult mai mare de substanțe care sînt alcătuite din atomi diferiți. Acestea sînt denumite *combinații chimice* (sau *compuși chimici*). Deci:

---

o **combinație chimică** *(un* **compus chimic***) este o substanță alcătuită din atomi cu sarcini nucleare deosebite.*

Substanțele pot fi deci clasificate în substanțe elementare (elemente) și combinații chimice (compuși chimici). Cum chimia este știința despre substanțe, putem acum să mai dăm o definiție a acestei științe:

---

chimia *este știința care studiază structura, proprietățile și transformările reciproce ale elementelor și combinațiilor chimice.*

Izotopi. Deși au sarcină nucleară identică, atomii aceluiași element se pot deosebi între ei, și anume printr-un număr diferit de neutroni în nucleu. Să ne reamintim că particulele grele, care determină aproape toată masa atomului, sînt protonii și neutronii. Știm de asemenea că masa unui proton este egală cu masa unui neutron. Aceasta înseamnă că atomii care au în nucleu același număr de protoni, însă diferă prin numărul de neutroni, vor avea mase diferite, deși ei reprezintă același element.

Hidrogenul din natură este constituit în cea mai mare parte din atomi al căror nucleu este format dintr-o singură particulă grea, un proton; ei

sînt numiți, de aceea, atomi de *hidrogen-1*. Amestecați cu aceștia se mai găsesc însă, în proporție foarte mică (0,016%), unii atomi care conțin în nucleu și un neutron, alături de proton, deci două particule grele.

Acești atomi, numiți *hidrogen-2* sau *deuteriu*, au în consecință o masă de două ori mai mare. Cele două feluri de atomi, cu același număr de protoni (și deci aceeași sarcină nucleară și același număr atomic Z), dar cu număr diferit de neutroni (și deci mase diferite), se numesc *izotopi*. În general:

---

se numesc **izotopi** *speciile de atomi cu aceleași sarcini nucleare, dar cu mase diferite (același număr de protoni, dar număr diferit de neutroni).*

În afară de cei doi izotopi menționați, hidrogenul mai are și un al treilea izotop, numit *tritiu*. Acesta este instabil și nu există în natură, însă poate fi produs artificial. Nucleul lui se compune din doi neutroni și un proton, adică în total din trei particule grele. Masa tritiului este deci de trei ori mai mare decît masa hidrogenului-1, care are o singură particulă grea (un proton).

Toți cei trei izotopi, hidrogen-1, deuteriu și tritiu, constituie același element, numit hidrogen, deoarece au aceeași sarcină nucleară $+1$ și deci și un singur electron în atomul neutru (vezi fig. 10).

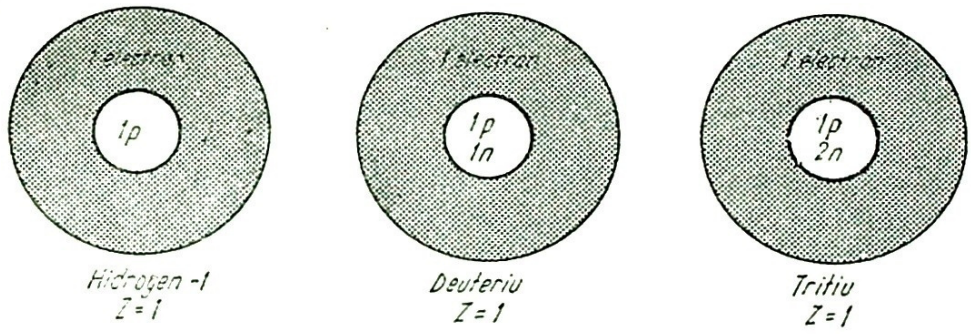


Fig. 10. Izotopii elementului hidrogen.

Un izotop este caracterizat prin numărul atomic Z și prin numărul de particule grele din nucleu (protoni și neutroni). Acesta din urmă este numit *număr de masă*.

Numărul de masă *este suma dintre numărul de protoni și numărul de neutroni din nucleu.*

Numărul de masă al hidrogenului-1 este deci 1, cel al deuteriului este 2, iar cel al tritiului este 3.

Un izotop este notat prescurtat prin simbolul elementului, în stînga căruia sînt scrise numărul atomic şi numărul de masă, primul jos, iar al doilea sus. Izotopul elementului carbon care are 6 protoni şi 6 neutroni în nucleu este deci notat cu $^{12}_{6}C$, cel cu 6 protoni şi 7 neutroni $^{13}_{6}C$, iar cel cu 6 protoni şi 8 neutroni $^{14}_{6}C$. De multe ori numărul atomic este omis, deoarece simbolul elementului îl indică fără echivoc. (După cum se ştie, fiecare element are un număr atomic propriu, care îl caracterizează.) Cei trei izotopi ai carbonului se pot deci scrie ^{12}C, ^{13}C şi ^{14}C, iar izotopii hidrogenului ^{1}H, ^{2}H şi ^{3}H. În mod excepţional, pentru izotopii grei ai hidrogenului se utilizează adeseori simboluri proprii: D pentru deuteriu şi T pentru tritiu.

Majoritatea elementelor din natură sînt amestecuri de izotopi. Oxigenul este un amestec de trei izotopi, clorul este un amestec de doi izotopi, staniul are zece izotopi etc.

Diferiţii izotopi ai unui element au aceleaşi proprietăţi fizice şi chimice (sau mai exact diferă extrem de puţin în ceea ce priveşte proprietăţile lor). De aceea separarea unui amestec natural de izotopi (element), în izotopii puri care îl compun, nu reuşeşte decît relativ greu, prin metode speciale.

Masa atomică. Pînă acum ne-am referit la masele atomilor, comparîndu-le doar unele cu altele, fără să folosim unităţile obişnuite de masă: gramul, kilogramul. Să vedem care ar fi valorile maselor atomilor exprimate într-una din aceste unităţi, de exemplu în grame. Masa atomului de hidrogen este de 0,000000000000000000000001673 g, sau, altfel scris, $1{,}673 \cdot 10^{-24}$ g. Masa atomului de aur (unul dintre cei mai grei atomi) este de 0,000000000000000000000003269 g $= 3{,}269 \cdot 10^{-22}$ g. Într-adevăr, nu ar fi fost de loc convenabil să folosim astfel de numere!

Cînd ne-am referit mai înainte la masa atomului de tritiu, am exprimat-o în funcţie de masa atomului de hidrogen-1, spunînd că este de trei ori mai mare decît aceasta. Pe un astfel de principiu relativ se bazează exprimarea masei la scară atomică.

Ca masă de comparaţie s-a ales a 12-a parte din masa atomului de carbon care are nucleul format din 6 protoni şi 6 neutroni, adică izotopul ^{12}C. (Alegerea acestui etalon s-a făcut din motive de ordin practic.) Atomului ^{12}C i s-a atribuit deci în mod arbitrar masa 12,000. În funcţie de această unitate se determină *masa atomică relativă* (pe scurt, *masa atomică*).

Masa atomică *este numărul care arată de cîte ori masa unui atom este mai mare decît a 12-a parte din masa atomului* ^{12}C.

Unitatea de masă bazată pe izotopul ^{12}C este folosită şi pentru a exprima masele relative ale particulelor elementare.

Masele atomice ale elementelor au valori fracţionare. Tabelul 2 prezintă o listă de mase atomice ale principalelor elemente, cu valori rotunjite la numere întregi.

Tabelul 2

Masele atomice ale unor elemente mai importante

Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Masă atomică[1]	Denumire	Simbol	Număr atomic (Z)	Masă atomică[1]
Aluminiu	Al	13	27	Iod	I	53	127
Antimoniu	Sb	51	122	Kripton	Kr	36	84
Argint	Ag	47	108	Litiu	Li	3	7
Argon	Ar	18	40	Magneziu	Mg	12	24
Arsen	As	33	75	Mangan	Mn	25	55
Aur	Au	79	197	Mercur	Hg	80	201
Azot	N	7	14	Molibden	Mo	42	96
Bariu	Ba	56	137	Neon	Ne	10	20
Beriliu	Be	4	9	Nichel	Ni	28	59
Bismut	Bi	83	209	Oxigen	O	8	16
Bor	B	5	11	Platină	Pt	78	195
Brom	Br	35	80	Plumb	Pb	82	207
Cadmiu	Cd	48	112	Potasiu	K	19	39
Calciu	Ca	20	40	Rubidiu	Rb	37	85
Carbon	C	6	12	Seleniu	Se	34	79
Cesiu	Cs	55	133	Siliciu	Si	14	28
Clor	Cl	17	35,5	Sodiu	Na	11	23
Cobalt	Co	27	59	Staniu	Sn	50	119
Crom	Cr	24	52	Stronţiu	Sr	38	88
Cupru	Cu	29	64	Sulf	S	16	32
Fer	Fe	26	56	Telur	Te	52	128
Fluor	F	9	19	Titan	Ti	22	48
Fosfor	P	15	31	Uraniu	U	92	238
Germaniu	Ge	32	73	Xenon	Xe	54	131
Heliu	He	2	4	Zinc	Zn	30	65
Hidrogen	H	1	1				

În mod surprinzător, s-a constatat experimental că masa unui atom oarecare nu este exact egală cu suma maselor particulelor ce îl compun (protoni, neutroni şi electroni), ci este puţin mai mică decît aceasta. Să calculăm masa unui atom, de pildă ^{12}C, însumînd masele particulelor elementare şi să comparăm valoarea calculată cu cea experimentală.

Un atom ^{12}C este constituit din 6 protoni, 6 neutroni şi 6 electroni. Cum un proton şi un electron constituie un atom ^{1}H, vom scrie:

$$1 \text{ atom } {}^{12}C = 6 \text{ atomi } {}^{1}H + 6 \text{ neutroni}$$

Masa relativă a unui atom ^{1}H, determinată experimental cu mare precizie, este 1,007825 iar cea a unui neutron 1,008665 (valori exprimate, bineînţeles, în unităţi de masă atomică). Multiplicînd pe fiecare cu 6 şi apoi adunînd rezultatele, obţinem:

masa a 6 atomi ^{1}H	= 6,04695
masa a 6 neutroni	= 6,05199
total	12,09894

[1] Valori rotunjite.

Masa reală a atomului ^{12}C este însă 12,00000, adică cu 0,09894 mai mică decît cea calculată. Această neconcordanță se explică prin faptul că la unirea protonilor și neutronilor într-un nucleu se degajă cantități foarte mari de energie; fizica ne învață că energia aceasta rezultă prin transformarea unei fracțiuni din masa particulelor.

Energia produsă prin transformarea unei mase m este dată de relația:

$$E = mc^2$$

în care c reprezintă viteza luminii (300000 km/s = $3 \cdot 10^{10}$ cm/s). Să calculăm cu ajutorul acestei relații energia ce poate rezulta la transformarea unui gram de materie:

$$E = 1 \cdot (3 \cdot 10^{10})^2 = 9 \cdot 10^{20} \text{ erg} = 9 \cdot 10^{13} \text{ Joule} = 25 \text{ milioane kilowați-oră } (2{,}5 \cdot 10^7 \text{ kWh})$$

Această energie ar putea asigura funcționarea neîntreruptă a 10 becuri de 100 W timp de 2850 ani.

Din cauza scăderii de masă la unirea particulelor elementare, ca și din cauza faptului că elementele din natură sînt amestecuri de izotopi (care au mase diferite), masele elementelor exprimate în unități atomice sînt numere fracționare. Pentru calcule chimice aproximative se pot folosi valori rotunjite, cum sînt cele date în tabelul 2. Pentru calcule exacte, de exemplu în analize chimice, este necesar să se folosească valori mai precise.

Dimensiunile atomilor. În comparație cu obiectele uzuale care ne înconjoară, atomii sînt extrem de mici. Cel mai mic dintre atomi, atomul de hidrogen, are un diametru de aproximativ 1 Angström (1 Å). Alți atomi au diametre puțin mai mari, ajungînd pînă la aproximativ 2,5 Å.

Un Angström este o unitate de măsură a lungimii, egală cu 10^{-8} cm, sau $1/10^8$ cm, sau 1/100 000 000 cm. Dacă ne închipuim atomii de hidrogen ca niște sfere cu diametrul de 1 Å și dacă ar fi posibil să așezăm atomii de hidrogen unul lîngă altul, ne-ar trebui 100 000 000 atomi spre a acoperi un segment de 1 cm. Într-un cub cu latura de 1 cm (1 cm^3) ar încăpea $(10^8)^3 = 10^{24}$ atomi de hidrogen (firește, în ipoteza că nu rămîne spațiu între atomi și că aceștia nu se combină între ei). Nu este de mirare că obiecte atît de mici cum sînt atomii nu pot fi observate direct, nici chiar cu microscoapele cele mai puternice.

Chiar și în comparație cu dimensiunea atît de redusă a atomului de hidrogen, cele două particule care compun acest atom sînt extraordinar de mici. Diametrul electronului este de $1{,}4 \cdot 10^{-13}$ cm, iar al protonului circa $2 \cdot 10^{-13}$ cm. Fiecare din aceste particule are deci un diametru de circa 50 000 ori mai mic decît al atomului de hidrogen întreg.

Pentru a ne da seama de semnificația acestor cifre, să ne închipuim atomul de hidrogen de 10^{15} ori mai mare decît este în realitate. Protonul ar fi, în cazul acesta, o sferă cu diametrul de 2 m, iar electronul o sferă cu diametrul de 1,4 m; distanța dintre ele ar fi de circa 53 km. Dacă ne-am închipui protonul situat în Piața Palatului Republicii din București, electronul s-ar mișca pe un cerc ce ar trece aproximativ prin Ploiești, Urziceni, Giurgiu și Titu. (De fapt această comparație nu este tocmai corectă, fiindcă electronul nu se mișcă pe o orbită plană, așa cum se mișcă de exemplu Pămîntul în jurul Soarelui, ci el efectuează în jurul protonului mișcări foarte rapide, într-un spațiu avînd aproximativ forma unei sfere.

SCURT ISTORIC

Democrit, un filozof grec care a trăit în secolul al 5-lea și al 4-lea î.e.n., a proclamat cel dintîi existența atomilor, ca cele mai simple componente ale materiei. Doctrina aceasta nu s-a putut impune la acea vreme, din lipsă de dovezi experimentale. Concepția noastră actu-

ală despre structura materiei s-a dezvoltat încetul cu încetul, prin confruntarea multor observații, fapte și teorii, ale multor cercetători din diferite țări.

Existența atomilor a fost recunoscută, ca o necesitate logică pentru a explica combinarea elementelor în proporții definite, de către englezul John Dalton, în 1805. Interpretarea aceasta stă la baza întregii dezvoltări ulterioare a chimiei și indirect a fizicii.

Prezența electronilor în atomi era bănuită mai de mult, dar descoperirea lor o datorăm lui J.J. Thomson, în 1897. Experiențele celebre care au condus la descoperirea nucleelor atomilor au fost întreprinse de E. Rutherford, în 1903.

Primul model, încă imperfect, al atomului de hidrogen a fost propus de fizicianul danez Niels Bohr, în 1913.

Noțiunea de element, în sensul modern, datează de la Robert Boyle, din secolul al 17-lea. Pînă recent se definea elementul ca o substanță simplă care nu poate fi descompusă prin nici un mijloc în substanțe mai simple. O asemenea definiție este firește defectuoasă. Multe combinații au fost considerate în trecut ca elemente, fiindcă nu fuseseră încă descoperite reacțiile prin care ele sînt descompuse. De altfel se știe astăzi că atomii din care sînt compuse elementele sînt la rîndul lor alcătuiți din particule mai simple. Elementul a fost definit apoi ca o substanță compusă din atomi identici. Descoperirea izotopilor a dovedit că nici această definiție nu este valabilă. Singura definiție justă a elementului este cea bazată pe numărul atomic.

Scara maselor atomice actualmente în vigoare, cu unitatea bazată pe izotopul carbonului cu numărul de masă 12, a fost introdusă prin convenție internațională în anul 1961.

EXERCIȚII*

1. Ce importanță are pentru chimie studierea atomilor?

2. Prin ce se deosebesc între ei un proton, un neutron și un electron?

3. *a.* Scrieți simbolurile următoarelor elemente: hidrogen, litiu, bor, azot, fluor, aluminiu, sulf, iod, aur, uraniu.

b. Scrieți denumirile elementelor notate cu următoarele simboluri: He, C, O, Na, P, Cl, Ca, Ag, Hg.

4. Cîte procente reprezintă masa electronilor din atomul neutru de aur, raportată la masa acestui atom?

5. Explicați cele două înțelesuri ale cuvîntului „element".

6. Care este diferența dintre o substanță elementară și o combinație chimică?

7. Care este numărul maxim de electroni pe care îi poate pierde un atom al elementului cu numărul atomic 3 ? Ce sarcină va avea nucleul rezultat?

8. Arătați cîți electroni au următorii ioni: *a.* F^-; *b.* Na^+; *c.* Al^{3+}; *d.* S^{2-}; *e.* Ca^{2+}; *f.* Br^-.

9. Cum se încadrează noțiunea de izotop în definiția elementului? Încercați să definiți mai exact noțiunea de element, spre a cuprinde și pe aceea de izotop.

---

* Pentru rezolvarea exercițiilor din cuprinsul manualului se vor folosi, unde va fi cazul, valorile maselor atomice din tabelul de la pag. 29.

10. Cîți protoni și cîți neutroni conțin următorii izotopi: *a.* ^{14}N, ^{15}N; *b.* ^{19}F; *c.* ^{35}Cl, ^{37}Cl; *d.* ^{234}U, ^{235}U, ^{238}U?

11. Ce deosebire există între numărul de masă și numărul atomic? Dar între numărul de masă și masa atomică?

12. Scrieți simbolurile izotopilor care au următoarea compoziție nucleară: *a.* $2p + 2n$; *b.* $8p + 10n$; *c.* $16p + 16n$; *d.* $26p + 28n$; *e.* $26p + 30n$; *f.* $82p + 126n$.

13. Arătați cîți electroni au atomii neutri ai următoarelor elemente: *a.* litiu; *b.* bor; *c.* azot; *d.* fluor; *e.* sodiu; *f.* sulf; *g.* argon.

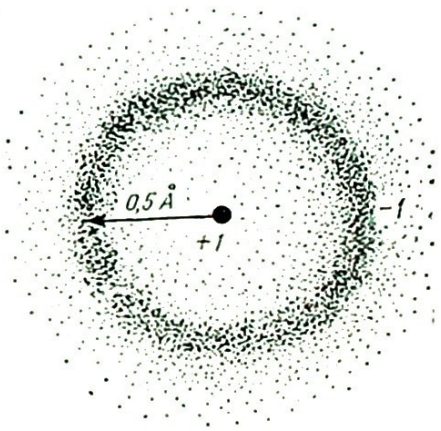
14. Elementul oxigen din natură are următoarea compoziție izotopică: 99,16% ^{16}O, 0,04% ^{17}O și 0,20% ^{18}O. După cum se vede, numerele de masă ale acestor izotopi sînt 16, 17 și 18. Totuși, masa atomică a oxigenului (măsurată exact) este mai mică decît 16, anume 15,99931. Cum se explică această aparentă anomalie?

CAPITOLUL III

ÎNVELIȘUL DE ELECTRONI AL ATOMILOR

Orbitali. Electronii unui atom se rotesc cu viteză foarte mare în jurul nucleului. Deși mișcarea electronului este destul de dezordonată, totuși el se deplasează în așa fel încît în cea mai mare parte a timpului se găsește într-o anumită regiune din jurul nucleului, numită *orbital*.

Cel mai simplu atom, atomul de hidrogen, are un singur electron. În cursa sa rapidă, neîncetată, electronul se poate apropia sau depărta mai mult sau mai puțin de nucleu, dar în majoritatea timpului el se menține la o distanță de aproximativ 0,5 Å de nucleu. Din acest motiv nu se poate indica exact care sînt limitele orbitalului, nici poziția electronului la un moment dat, așa precum nu putem indica exact înălțimea la care se termină atmosfera Pămîntului, nici locul în orice moment al fiecărei particule de oxigen sau azot din aer. Este mai corect a spune că electronul formează un *nor electronic*, cu formă aproximativ sferică, în jurul nucleului. Densitatea maximă a sarcinii negative a norului electronic se află distribuită pe o sferă, cu raza de aproximativ 0,5 Å, în al cărei centru se găsește nucleul (fig. 11).



Norul electronic al atomului de hidrogen (electron în orbital *s*).

Există mai multe tipuri de orbitali, cu diferite forme geometrice. Orbitalul sferic, cum este cel în care se află electronul hidrogenului, este numit orbital *s*. În afară de orbitalul *s* mai există trei feluri de orbitali, notați cu literele *p*, *d* și *f*.

În figura 12 este reprezentat un orbital *p*. După cum se vede, orbitalul *p* are doi lobi egali, situați de o parte de și de cealaltă a nucleului. Orbitalii *d* și *f* au forme mai complicate.

O caracteristică importantă a oricărui orbital este aceea că în el nu se pot găsi mai mult de doi electroni.

Straturi și substraturi de electroni. Totalitatea electronilor ce se rotesc în jurul nucleului constituie așa-numitul *înveliș de electroni* al atomului.

Electronii învelișului sînt grupați în *straturi de electroni*, notate cu numerele 1, 2, 3 etc. (sau, uneori, cu literele *K*, *L*, *M* etc.). Numerotarea straturilor se face dinspre nucleu spre exterior. Stratul cel mai apropiat de nucleu se notează cu 1 (sau *K*), stratul următor cu 2 (sau *L*) și așa mai departe (fig. 13).

Electronii care se găsesc în straturi diferite au energii diferite. Energia electronilor este cu atît mai mică cu cît stratul pe care ei se găsesc este mai apropiat de nucleu. În general, electronii tind să aibă energie cît mai mică,

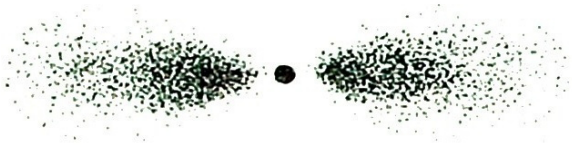


Fig. 12. Orbital *p*.

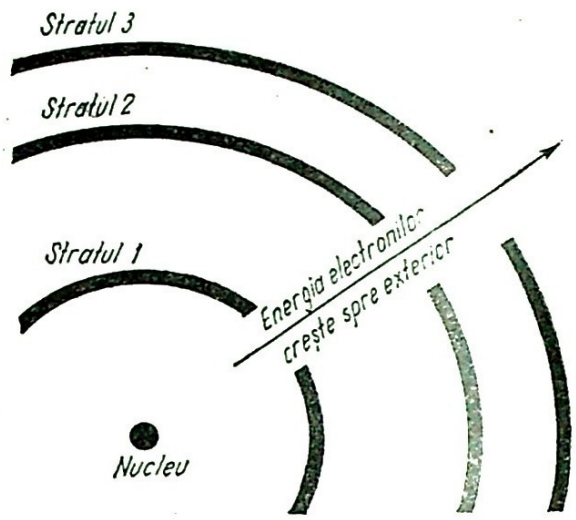


Fig. 13. Straturi de electroni într-un atom.

adică să ocupe straturi cît mai apropiate de nucleu. Această tendință este însă limitată de faptul că pe fiecare strat nu se poate găsi decît un anumit număr maxim de electroni.

Fiecare strat de electroni este la rîndul lui împărțit în *substraturi*. Un substrat este constituit din unul sau mai mulți *orbitali de același tip*. După cum am văzut, există patru tipuri de orbitali: *s*, *p*, *d* și *f*. Aceasta înseamnă că într-un strat electronic pot exista cel mult patru feluri de substraturi (notate *s*, *p*, *d* și *f*, ca și orbitalii din care sînt formate).

Numărul maxim de orbitali dintr-un strat este bine determinat, și anume:

într-un substrat *s* .....1 orbital *s*
într-un substrat *p* .....3 orbitali *p*
într-un substrat *d* .....5 orbitali *d*
într-un substrat *f* .....7 orbitali *f**

Un substrat oarecare se notează cu cifra care indică stratul de electroni din care el face parte, urmată de litera care arată tipul de orbitali din care este constituit. Astfel, de exemplu, notația 3*p* desemnează acel substrat din stratul electronic 3, care este format din orbitali *p*.

---

* Aceste numere se pot ține minte ușor, fiind primele numere fără soț din șirul numerelor naturale.

Fiecare substrat are un anumit nivel de energie. Într-un strat, energia cea mai mică o au electronii din substratul *s*. În cazul celorlalte substraturi, energia creşte în ordinea *p*, *d*, *f*:

$$\xrightarrow{\text{energie}}$$
$$s\ p\ d\ f$$

Orbitalii care formează un substrat au energii egale. Ei se deosebesc însă prin orientarea lor în spaţiu. După cum s-a arătat mai înainte, într-un substrat *p* există trei orbitali *p*. Din cauza respingerii electronilor, aceştia tind să se aşeze astfel încît să fie cît mai depărtaţi unul de celălalt. Acest lucru se realizează cel mai bine dacă ei se orientează după direcţiile a trei axe perpendiculare (la intersecţia cărora se găseşte nucleul), aşa cum este arătat în figura 14 *a*. Într-o reprezentare mai simplă (fig. 14 *b*), s-a desenat doar conturul care cuprinde cea mai mare parte din sarcina norului electronic.

Figura 15 prezintă schematic straturile de electroni, substraturile şi orbitalii. Cercurile mici reprezintă orbitali. Ele sînt desenate, de jos în sus, în ordinea creşterii energiei orbitalilor. Cercurile care se ating, aşezate la acelaşi nivel, figurează un anumit substrat. Cercurile care reprezintă substraturi de acelaşi tip (*s*, *p*, *d* şi *f*) au fost aliniate pe verticală. Orbitalii aceluiaşi strat de electroni sînt haşuraţi la fel.

Substraturile care au niveluri de energie apropiate (2*s* şi 2*p*, 3*s* şi 3*p*, 4*s*, 3*d* şi 4*p* etc.) au fost cuprinse între linii punctate. Acest mod de grupare a substraturilor ne interesează în mod deosebit, deoarece determină structura învelişului de electroni al elementelor şi, în ultimă instanţă, proprietăţile acestora.

Stratul 1, care este cel mai apropiat de nucleu, are energia cea mai joasă. El este constituit dintr-un singur orbital *s*. După cum am văzut mai înainte, într-un orbital nu se pot găsi decît cel mult doi electroni. Aceasta înseamnă că în stratul 1 se pot găsi maximum 2 electroni.

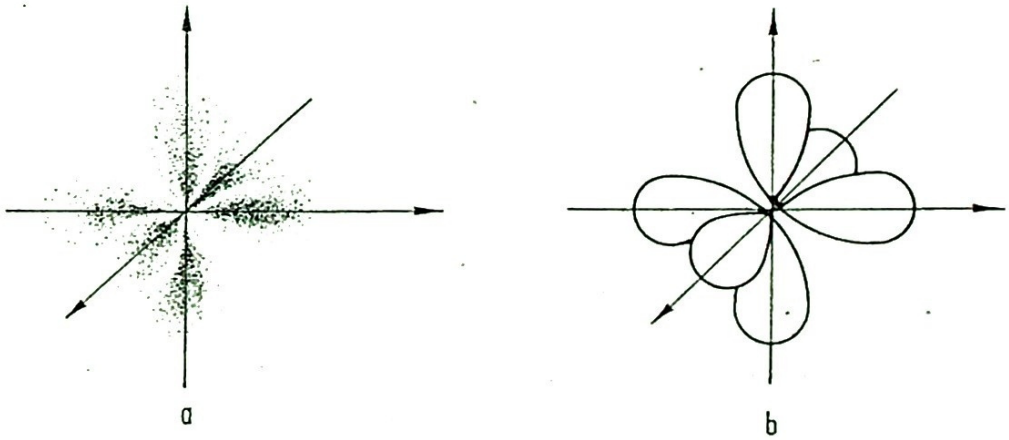


Fig. 14. Orbitalii unui substrat *p*.

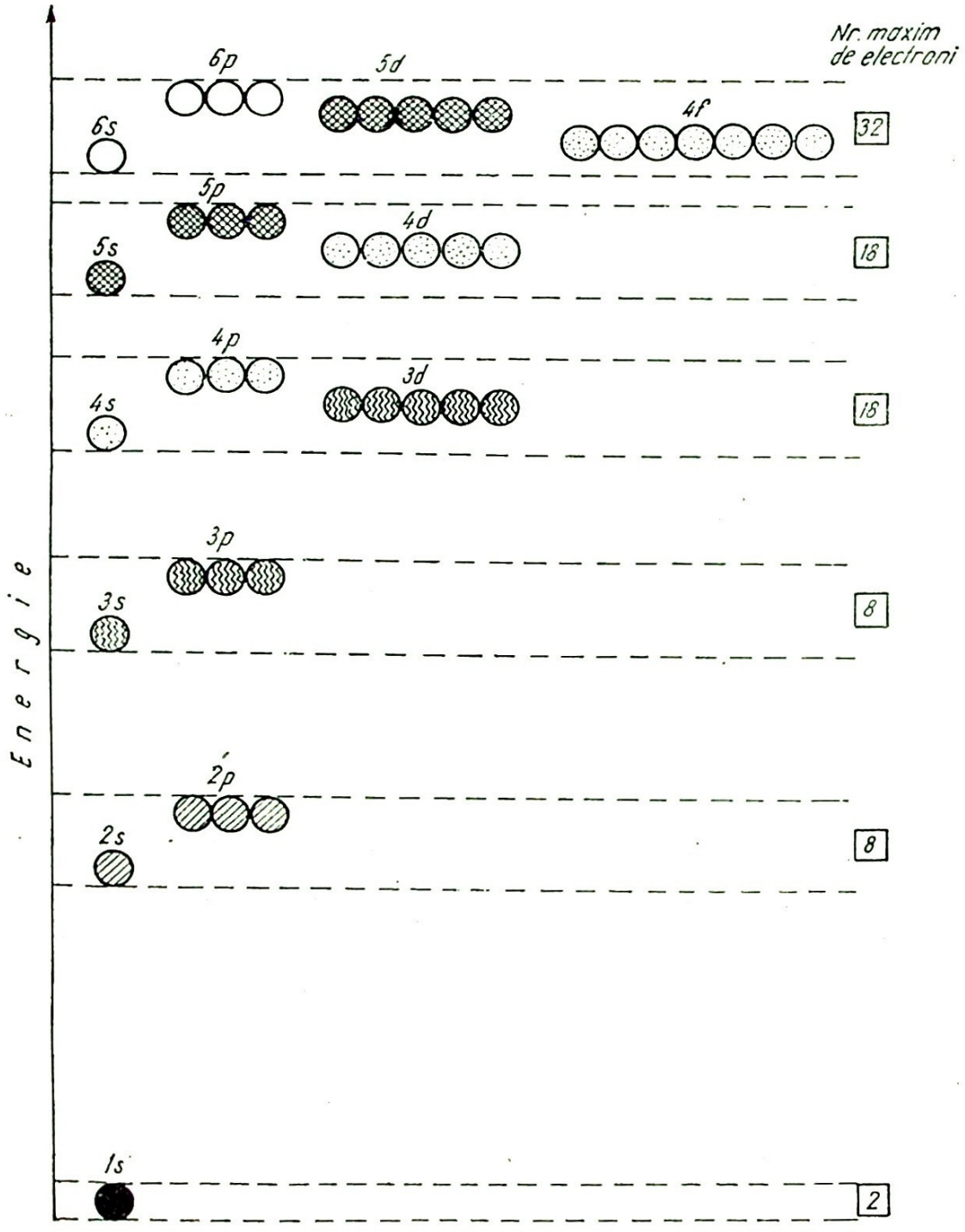


Fig. 15. Niveluri de energie relative ale orbitalilor atomici.

Stratul 2 conţine un substrat *s* şi un substrat *p*. Cum, într-un strat, orbitalii *p* au energie mai ridicată decît orbitalul *s*, cercurile mici reprezentînd orbitalii *p* sînt aşezate mai sus decît cerculeţul care simbolizează orbitalul *s*. În acest strat electronic, în care se găsesc patru orbitali, pot exista deci maximum $4 \times 2 = 8$ electroni.

Începînd cu stratul de electroni numărul 3 apare, pe lîngă straturile *s* şi *p*, şi substratul *d*. Un substrat *d* are însă energia mult mai mare decît cea a substraturilor *s* şi *p* din acelaşi strat de electroni. Ca nivel de energie, un substrat *d* se situează lîngă substraturile *s* şi *p* din stratul de electroni următor. Din cauza aceasta, al treilea grup de substraturi cu energie apropiată cuprinde doar un substrat *s* şi un substrat *p*; în el nu se pot găsi deci decît cel mult 8 electroni, ca şi în stratul al doilea.

În schimb, cel de-al patrulea grup de substraturi cu energie apropiată este format din substraturile *4s* şi *4p*, la care se adaugă substratul *3d*. Cum în total există aici 9 orbitali (un orbital *s*, trei orbitali *p* şi cinci orbitali *d*), numărul maxim de electroni este de $9 \times 2 = 18$. Trebuie observat că nivelul de energie al substratului *3d* este intermediar între *4s* şi *4p* (vezi fig. 15). În acelaşi timp vedem că stratul de electroni numărul 4 are (pe lîngă un substrat *d*) şi un substrat *f*. Energia acestuia este însă mai înaltă decît cea a substratului *6s*.

În al cincilea grup de substraturi încadrat cu linie punctată situaţia este asemănătoare cu cea din grupul precedent. Aici se găsesc un substrat *s* şi unul *p* şi, de asemenea, un substrat *d* aparţinînd stratului de electroni inferior. Numărul maxim de electroni este deci 18.

Al şaselea grup este constituit din substraturile *6s*, *6p*, *5d* şi *4f*, adică din $1 + 3 + 5 + 7 = 16$ orbitali, pe care se pot afla, în total, maximum $16 \times 2 = 32$ electroni. Este bine să observăm că, din punct de vedere al nivelului de energie, cele patru substraturi sînt aşezate în ordinea: *6s*, *4f*, *5d* şi *6p*.

Ocuparea cu electroni a straturilor şi substraturilor. Cunoaştem acum modul în care sînt alcătuite în general straturile şi substraturile de electroni. În continuare vom urmări felul în care acestea sînt ocupate cu electroni la atomii diferitelor elemente. Pentru aceasta ne vom servi, ca şi pînă acum, de diagrama din figura 15.

Mai înainte trebuie să ne reamintim că elementele diferă între ele prin sarcina nucleară (care determină numărul atomic *Z*). Cum sarcina nucleară este egală cu numărul total de electroni din atomul neutru, putem spune că elementele diferă prin numărul de electroni. În acelaşi timp, trebuie să ţinem seama de două reguli importante menţionate mai înainte:

1. *electronii din jurul atomului tind să se aşeze pe niveluri de energie cît mai joase;*
2. *într-un orbital nu se pot afla decît cel mult doi electroni.*

Cel mai simplu element este, evident, cel care are un singur electron ($Z = 1$). El se numește, după cum se știe, hidrogen. Electronul lui se găsește în primul strat, în orbitalul $1s$.

Elementul cu număr atomic 2, heliul, are doi electroni. Bineînțeles, amîndoi electronii se găsesc în orbitalul $1s$, care are nivelul de energie cel mai coborît. Cum în primul strat nu există decît un singur orbital, în care încap doar doi electroni, rezultă că învelișul de electroni al heliului este complet ocupat. Cei doi electroni din stratul complet ocupat constituie așa-numitul *dublet de electroni*.

În tabelul 3 se poate urmări modul în care se ocupă cu electroni învelișurile primelor 54 elemente. La capul tabelului substraturile au fost scrise în ordinea în care crește energia lor (vezi fig. 15), deci în ordinea în care ele se ocupă cu electroni. Grupurile de substraturi cu energie apropiată sînt despărțite unele de celelalte prin linii verticale.

Toate elementele care urmează după heliu au primul strat ocupat complet (cu doi electroni). Începînd cu elementul cu număr atomic 3, litiul, se ocupă cu electroni stratul al doilea, și anume întîi substratul s (la litiu și beriliu), apoi substratul p pe care pot intra 6 electroni (la elementele de la bor la neon). Neonul are stratul al doilea completat cu 8 electroni. Aceștia constituie așa-numitul *octet de electroni*.

Începînd cu elementul cu număr atomic 11, sodiul, se ocupă al treilea grup de substraturi cu energie apropiată, într-un mod similar cu stratul al doilea, căci și el conține de asemenea doar substrat s și substrat p. (Firește, primele două straturi sînt complet ocupate cu 2 și respectiv 8 electroni.) Se ajunge astfel la elementul argon, care ca și neonul, are un octet complet.

Al patrulea grup de substraturi conține trei substraturi: $4s$ pe care pot intra 2 electroni, $3d$ cu maximum 10 electroni și $4p$ cu 6 electroni. Substraturile se ocupă în această ordine, astfel că se ajunge în final la un element, kriptonul, care are în exterior $2 + 10 + 6 = 18$ electroni. În mod asemănător se ocupă și al cincilea grup de substraturi.

Elementele la care se ocupă un substrat d, aparținînd unui strat electronic inferior, se numesc *elemente tranziționale*. În tabelul 3 apar două serii de elemente tranziționale. Prima dintre ele începe cu scandiul ($Z = 21$) și se termină cu zincul ($Z = 30$), iar cea de a doua începe cu ytriul ($Z = 39$) și se termină cu cadmiul ($Z = 48$). Fiecare dintre cele două serii cuprinde cîte 10 elemente, deoarece pe un substrat d pot intra pînă la 10 electroni.

Al șaselea grup de substraturi este alcătuit din patru substraturi. Prin ocuparea substratului d se formează și aici o serie de elemente tranziționale. Ocuparea substratului f, care are 7 orbitali, duce la o serie de 14 elemente numite *lantanide*. Substraturile sînt în întregime ocupate (cu 32 electroni) la elementul radon.

Al șaptelea grup de substraturi, care nu este complet ocupat (căci nu se cunosc decît 104 elemente), nu va fi discutat aici.

În concluzie, atomii fiecărui element se deosebesc de atomii elementului precedent (avînd un număr atomic mai mic cu o unitate) prin faptul că

Tabelul 3

Structura învelişurilor de electroni ale unor elemente

Z	Element	Grupul de substraturi cu energie apropiată care se ocupă	Substraturi										
			1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p
1	Hidrogen	primul	1										
2	Heliu		2										
3	Litiu		2	1									
4	Beriliu		2	2									
5	Bor		2	2	1								
.	.	al doilea			.								
.	.				.								
.	.				.								
10	Neon		2	2	6								
11	Sodiu		2	2	6	1							
12	Magneziu		2	2	6	2							
13	Aluminiu		2	2	6	2	1						
.	.	al treilea					.						
.	.						.						
.	.						.						
18	Argon		2	2	6	2	6						
19	Potasiu		2	2	6	2	6	1					
20	Calciu		2	2	6	2	6	2					
21	Scandiu		2	2	6	2	6	2	1				
.	.								.				
.	.								.				
.	.	al patrulea							.				
30	Zinc		2	2	6	2	6	2	10				
31	Galiu		2	2	6	2	6	2	10	1			
.	.									.			
.	.									.			
.	.									.			
36	Kripton		2	2	6	2	6	2	10	6			
37	Rubidiu		2	2	6	2	6	2	10	6	1		
38	Stronţiu		2	2	6	2	6	2	10	6	2		
39	Ytriu		2	2	6	2	6	2	10	6	2	1	
.	.											.	
.	.	al cincilea										.	
48	Cadmiu		2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	
49	Indiu		2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	1
.	.												.
.	.												.
54	Xenon		2	2	6	2	6	2	10	6	2	10	6

posedă un electron mai mult pe unul din orbitalii săi. Straturile, substraturile şi orbitalii fiecărui atom sînt deci aceleaşi şi ocupate la fel cu electroni ca ale elementului precedent, cu excepţia orbitalului ocupat de ultimul electron (numit *electron distinctiv*).

Trebuie spus că nu întotdeauna substraturile se ocupă cu electroni exact în ordinea indicată de diagrama din figura 15. La elementele la care se ocupă substraturi interioare (elementele tranziționale, lantanidele) apar frecvent neregularități, din cauza unor modificări ale nivelelor de energie ale substraturilor.

Configurația electronică a elementelor. Structura învelișului de electroni al unui element, adică distribuția electronilor în straturi și substraturi, este numită *configurație electronică.*

Pentru a reprezenta configurația electronică a unui element se poate folosi următoarea notație: se scriu simbolurile tuturor substraturilor ocupate cu electroni (parțial sau total), cărora li se adaugă indici superiori reprezentînd numărul de electroni din fiecare substrat. La atomul de hidrogen și la atomul de heliu, de exemplu, numai substratul $1s$ este ocupat, cu unul și respectiv cu doi electroni. Configurația electronică a acestor elemente este deci:

H	He
$1s^1$	$1s^2$

În mod similar putem reprezenta învelișul de electroni al atomilor elementelor următoare, la care stratul 1 este complet ocupat cu electroni, iar stratul 2 în curs de ocupare:

Li	Be	B	C	N
$1s^2,\ 2s^1$	$1s^2,\ 2s^2$	$1s^2,\ 2s^2p^1$	$1s^2.\ 2s^2p^2$	$1s^2,\ 2s^2p^3$

O	F	Ne
$1s^2,\ 2s^2p^4$	$1s^2,\ 2s^2p^5$	$1s^2,\ 2s^2p^6$

Mai redăm configurația electronică a unui element cu număr atomic mai mare, iodul (număr atomic 53):

I

$$1s^2,\ 2s^2p^6,\ 3s^2p^6d^{10},\ 4s^2p^6d^{10},\ 5s^2p^5$$

După cum se vede, în atomul de iod substratul $5p$ este incomplet ocupat.

EXERCIȚII

1. Arătați cîte straturi de electroni posedă atomii următoarelor elemente: *a.* aluminiu; *b.* calciu; *c.* zinc; *d.* iod; *e.* aur.

2. Arătați care sînt elementele ai căror atomi neutri au: *a.* trei electroni în substratul $4p$; *b.* un electron în substratul $3s$; *c.* șase electroni în substratul $3d$; *d.* cinci electroni în substratul $5p$.

3. Care este elementul căruia îi lipsesc doi electroni pentru a avea stratul al doilea complet ocupat?

4. Cîți electroni are pe ultimul strat izotopul ^{206}Pb? Dar izotopul ^{208}Pb?

5. Scrieți simbolurile izotopilor care au: *a.* opt electroni în substratul $3d$ și 30 neutroni în nucleu; *b.* cinci electroni în substratul $4p$ și 44 neutroni în nucleu.

6. Arătați care sînt elementele ai căror atomi neutri au următoarele configurații electronice: *a.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^4$; *b.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6$, $4s^2$; *c.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6d^5$, $4s^2$; *d.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6d^{10}$, $4s^2p^6d^{10}$, $5s^2p^6$.

7. Un izotop cu număr de masă 64 are 24 neutroni în nucleu. *a.* Care este acest izotop? *b.* Care este configurația lui electronică?

CAPITOLUL IV

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR

Periodicitatea proprietăţilor elementelor. Sistemul periodic. Se cunosc pînă în prezent 104 specii de atomi (elemente), diferind între ele prin sarcinile pozitive ale nucleelor lor, adică prin numerele lor atomice. Fiecare element are deci un număr atomic propriu al său, variind de la 1 la 104. Fiecare element are proprietăţi fizice şi chimice caracteristice. Dacă ar trebui să învăţăm proprietăţile fiecăruia din cele 104 elemente, sarcina noastră ar fi destul de grea. Din fericire, elementele pot fi clasificate într-un sistem logic, ordonat, numit *sistemul periodic al elementelor.* Acesta constituie nu numai o metodă de clasificare a elementelor, dar ne dă indicaţii utile despre structura învelişului de electroni al atomilor. Într-adevăr, din studiul sistemului periodic rezultă că proprietăţile elementelor sînt determinate de numărul şi orînduirea electronilor în învelişul atomilor lor.

S-a observat încă de mult că unele elemente au proprietăţi fizice, dar mai ales chimice, mult asemănătoare între ele şi deosebite de ale celorlalte elemente. Grupe de elemente înrudite, de acest fel, sînt, de exemplu:

grupa halogenilor, compusă din fluor, clor, brom şi iod;

grupa gazelor rare, compusă din heliu, neon, argon, kripton, xenon şi radon;

grupa metalelor alcaline, compusă din litiu, sodiu, potasiu, rubidiu, cesiu şi franciu.

Vom descrie mai tîrziu proprietăţile caracteristice ale elementelor care compun fiecare din aceste grupe.

Sistemul periodic se bazează pe observaţia că în şirul celor 104 elemente, scrise în ordinea numerelor atomice crescînde, fiecare din elementele ce alcătuiesc grupele de mai sus (şi altele similare) apar la intervale bine determinate. Astfel, elementele din grupa gazelor rare au numerele atomice 2, 10, 18, 36, 54 şi 86. Halogenii au numerele atomice 9, 17, 35 şi 53, deci mai mici fiecare cu o unitate decît ale gazelor rare. Metalele alcaline au numerele atomice 3, 11, 19, 37, 55 şi 87, mai mari cu o unitate ca ale

gazelor rare. Fiecare gaz rar este deci precedat de un halogen şi urmat de un metal alcalin, în şirul elementelor orînduite după numerele lor atomice. Constatăm deci că:

în şirul elementelor, orînduite după numerele lor atomice, elementele înrudite prin proprietăţile lor apar periodic.

Structura sistemului periodic. Perioade şi grupe. Vom scrie cele 104 elemente tot în ordinea numerelor atomice crescînde, dar pe mai multe rînduri orizontale, aşezate unele sub altele, astfel încît ultimul element al fiecărui rînd să fie un gaz rar. Obţinem astfel un tabel, ca acela de pe fila anexată la sfîrşitul cărţii, compus din 7 rînduri orizontale inegale. Fiecare rînd este numit *perioadă*. Prima perioadă este compusă din 2 elemente, perioadele 2 şi 3 din cîte 8 elemente, perioadele 4 şi 5 din cîte 18 elemente, perioada 6 din 32 elemente, în timp ce ultima perioadă este incompletă.

În acest tabel elementele înrudite chimic apar unele sub altele în coloane verticale, numite *grupe*. Coloana I cuprinde grupa metalelor alcaline, coloana II cuprinde grupa metalelor alcalino-pămîntoase etc.; coloana VII cuprinde grupa halogenilor, iar coloana VIII pe cea a gazelor rare.

Perioadele 4 şi 5 conţin fiecare cîte zece elemente mai mult decît perioadele 2 şi 3. Aceste elemente se deosebesc mult, prin proprietăţile lor, de elementele din coloanele precedente. Aceste serii de cîte zece elemente sînt intercalate în sistem între coloanele II şi III. Distingem de aceea două mari clase de elemente. Prima este aceea a *elementelor din grupele principale*, ce alcătuiesc coloanele I—VIII şi sînt tipărite în tabel pe fond roşu, iar o a doua clasă este cea a *elementelor tranziţionale*, tipărite pe fond albastru.

Şi în perioada a 6-a există o serie de 10 elemente tranziţionale, începînd cu elementul 57, numit lantan. Între lantan şi următorul element tranziţional, hafniul, se intercalează o serie de 14 elemente, cu proprietăţi aproape identice cu ale lantanului, şi numite de aceea *lantanide* (tipărite în tabel pe fond galben). Locul lor în tabel este deci lîngă lantan, dar au fost tipărite pe un rînd separat pentru a nu lungi tabelul. În perioada 7 apare o situaţie asemănătoare: după elementul actiniu există o serie de 14 elemente cu proprietăţi foarte asemănătoare cu ale acestuia, numite *actinide*. Ca şi lantanidele, ele sînt tipărite pe un rînd separat (pe fond galben).

Elementele tranziţionale formează deci 10 coloane verticale de cîte trei elemente, numite *grupe secundare* (uneori *subgrupe*) ale sistemului periodic. Elementele din fiecare grupă secundară au proprietăţi asemănătoare, într-un mod similar cu elementele grupelor principale.

Legătura dintre sistemul periodic şi structura elementelor. Modul de alcătuire a sistemului periodic al elementelor este determinat de structura atomilor elementelor şi anume de orînduirea electronilor în jurul nucleului,

căci proprietăţile chimice şi cele mai multe dintre proprietăţile fizice ale elementelor depind de structura învelişului de electroni al atomilor. Pentru a explica cele afirmate mai sus ne vom servi de tabelul 3 (pag. 39), care prezintă structura învelişurilor electronice ale unor elemente.

În acest tabel au fost despărţite prin linii orizontale seriile de elemente la care se ocupă un anumit grup de substraturi cu energie apropiată. Numărul de elemente din fiecare astfel de despărţitură a tabelului este evident egal cu numărul maxim de electroni din grupul exterior de substraturi. Să aranjăm acum aceste serii în şiruri orizontale de elemente (notate cu simboluri), indicînd deasupra şirului substratul care se ocupă.

Primul şir (şi cel mai scurt) este:

$$\overbrace{\text{H He}}^{1s}$$

În al doilea şir se găsesc opt elemente:

$$\overbrace{\text{Li Be}}^{2s}\quad\overbrace{\text{B C N O F Ne}}^{2p}$$

Şirul următor este format de asemenea din opt elemente:

$$\overbrace{\text{Na Mg}}^{3s}\quad\overbrace{\text{Al Si P S Cl Ar}}^{3p}$$

Cel de-al patrulea şir este mai lung decît cele precedente, fiind format din 18 elemente. Acest şir conţine şi prima serie de 10 elemente tranziţionale, la care este în curs de ocupare substratul $3d$:

$$\overbrace{\text{K Ca}}^{4s}\quad\overbrace{\text{Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn}}^{3d}\quad\overbrace{\text{Ga Ge As Se Br Kr}}^{4p}$$

În mod asemănător este format şi al cincilea şir:

$$\overbrace{\text{Rb Sr}}^{5s}\quad\overbrace{\text{Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd}}^{4d}\quad\overbrace{\text{In Sn Sb Te I Xe}}^{5p}$$

Vom aşeza acum aceste şiruri (cu excepţia celui dintîi) unele sub altele, în aşa fel încît elementele la care se ocupă un substrat de un anumit tip să se găsească unele deasupra celorlalte:

s	d	p
Li Be		B C N O F Ne
Na Mg		Al Si P S Cl Ar
K Ca	Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn	Ga Ge As Se Br Kr
Rb Sr	Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd	In Sn Sb Te I Xe

S-a obţinut astfel un tabel care cuprinde rînduri orizontale de elemente la care se ocupă acelaşi nivel exterior. În acelaşi timp, se observă că în coloanele verticale se găsesc elemente care au *acelaşi număr de electroni în substraturile de acelaşi tip din grupul exterior.* Să examinăm, de pildă, prima coloană din blocul elementelor la care se ocupă substratul *p*. Ea este constituită din elementele: bor ($Z = 5$), aluminiu ($Z = 13$), galiu ($Z = 31$), indiu ($Z = 49$). Din tabelul de la pagina 39 se vede că toate aceste elemente au cîte doi electroni în substratul *s* exterior şi cîte un electron în substratul *p* exterior; cele la care apare şi substrat *d*, galiul şi indiul, au amîndouă cîte 10 electroni pe acest substrat. Într-adevăr deci, la toate aceste elemente substraturile de acelaşi tip sînt ocupate cu acelaşi număr de electroni.

Aceasta este principiul de alcătuire a *sistemului periodic al elementelor.* Rîndurile orizontale se numesc *perioade*, iar coloanele verticale *grupe.* Întrucît proprietăţile chimice ale elementelor sînt determinate de electronii din exterior, elementele din aceeaşi grupă (care au acelaşi număr de electroni în substraturile exterioare de acelaşi tip) au proprietăţi asemănătoare.

Elementele hidrogen şi heliu nu au fost incluse în nici una din grupe, din cauza structurii deosebite a învelişului lor electronic. Heliul, de exemplu, deşi are doi electroni într-un substrat *s*, nu poate fi aşezat în grupa a doua, deasupra elementului beriliu, deoarece cei doi electroni ai lui constituie un înveliş complet. (Beriliului îi lipsesc şase electroni pentru a avea învelişul complet.) Acest lucru are consecinţe foarte importante pentru proprietăţile lui, care sînt foarte deosebite de cele ale beriliului. Avînd învelişul complet ocupat cu electroni, heliul seamănă mai degrabă cu elementele din grupa a VIII-a, gazele rare, care au şi ele înveliş electronic complet. De altfel, proprietăţile heliului sînt într-adevăr foarte asemănătoare cu cele ale acestor elemente.

După cum am arătat mai înainte, în perioadele 6 şi 7 sînt incluse două serii de cîte 14 elemente: lantanidele şi actinidele. Ele provin din ocuparea substratului *4f* şi respectiv *5f* (pe care pot intra pînă la 14 electroni, vezi pagina 34). Pentru a nu lungi tabelul, ele sînt scrise în rînduri separate.

Elemente electropozitive şi elemente electronegative. Metale şi nemetale. La elementele din grupa a VIII-a a sistemului periodic, gazele rare, grupul exterior de substraturi cu energie apropiată este complet ocupat cu electroni. O astfel de configuraţie electronică este deosebit de stabilă. În general, atomii gazelor rare au tendinţa să nu cedeze şi să nu accepte electroni. Din cauza aceasta gazele rare au reactivitate chimică foarte redusă (ele mai sînt numite de aceea *gaze inerte* sau *gaze nobile*).

Elementele care au puţini electroni în exterior (de exemplu elementele din grupele I şi II) pot ceda aceşti electroni altor atomi, rămînînd cu substraturile interioare complete. Să ne uităm în tabelul de la pagina 39 la cîteva din aceste elemente. Atomul de sodiu ($Z = 11$), dacă cedează electronul din substratul *3s*, rămîne cu substraturile *2s* şi *2p* complet ocupate, adică cu învelişul atomului de neon ($Z = 10$). Acelaşi lucru se întîmplă dacă magneziul ($Z = 12$) cedează cei doi electroni din *3s*. Pierzînd o parte

din electronii lor, atomii acestor elemente rămîn cu un exces de sarcină pozitivă, adică devin *ioni pozitivi*. Aceste elemente sînt de aceea numite *elemente electropozitive*.

Elemente electropozitive *sînt elementele care au tendința de a ceda electroni.*

Alte elemente, care au mai mulți electroni în exterior, pot dobîndi înveliș stabil, de gaz rar, pe altă cale și anume acceptînd electroni de la alți atomi, pînă la completarea învelișului. Atomii elementelor din grupa a VII-a (halogenii), de exemplu, au tendința de a primi un electron. Învelișul lor devine astfel identic cu cel al gazelor rare cu care sînt vecine în sistemul periodic. Prin acceptare de electroni acești atomi dobîndesc un surplus de sarcină negativă, devenind *ioni negativi*. Elementele respective se numesc *elemente electronegative*.

Elemente electronegative *sînt elementele care au tendința de a accepta electroni.*

Cel mai ușor cedează electroni atomii care nu au decît un singur electron în exterior. Aceștia sînt atomii metalelor alcaline, din grupa I a sistemului periodic. Metalele alcaline sînt deci cele mai electropozitive elemente.

Mai greu se despart de electronii lor atomii elementelor din grupa a II-a (metalele alcalino-pămîntoase), care sînt deci mai puțin electropozitive; și mai puțin electropozitive sînt elementele din grupa a III-a.

Într-o grupă, caracterul electropozitiv crește de sus în jos (vezi fig. 16), adică elementele cu număr atomic mai mare cedează cu mai mare ușurință electroni decît elementele cu număr atomic mai mic. Elementele cu Z mai mare au mai multe straturi de electroni, astfel că electronii din exterior sînt mai depărtați de nucleu și deci mai slab atrași de către acesta. În grupa metalelor alcaline, de pildă, potasiul este mai electropozitiv decît sodiul, iar acesta din urmă mai electropozitiv decît litiul.

Elementele care au nevoie de un singur electron pentru a-și completa ultimul grup de substraturi cu energie apropiată sînt elementele cele mai electronegative. Aceste elemente sînt cele care formează familia halogenilor. Printre halogeni, cel mai electronegativ este fluorul, deoarece el are electronii exteriori mai apropiați de nucleu decît celelalte elemente din grupa a VII-a. În general, caracterul electronegativ într-o grupă crește de jos în sus.

Cu o căsuță la stînga fluorului își are locul, în sistemul periodic, oxigenul, primul element din grupa a VI-a. Și oxigenul este electronegativ,

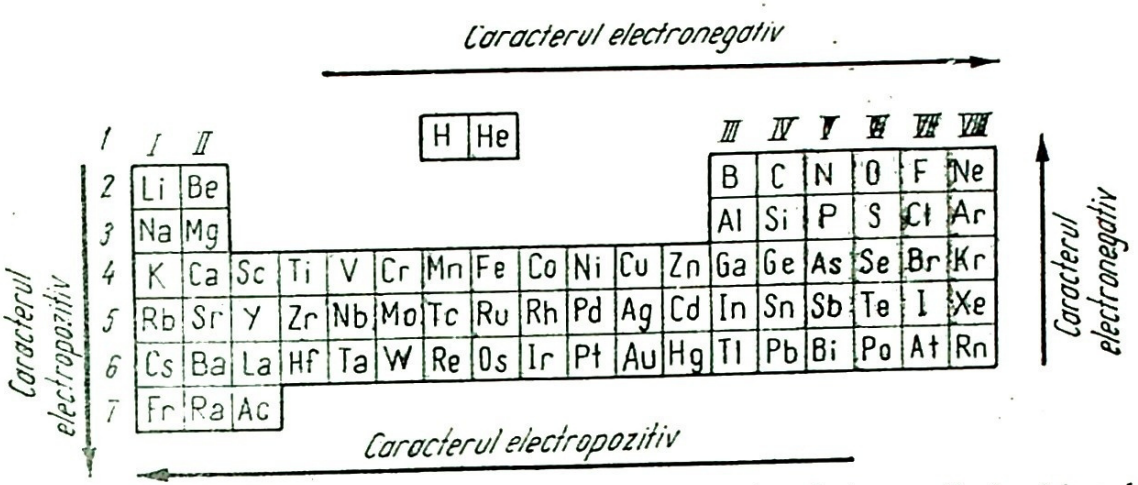


Fig. 16. Variaţia caracterului electropozitiv şi a caracterului electronegativ în sistemul periodic al elementelor.

dar mai puţin decît fluorul. Azotul (grupa a V-a) este şi mai puţin electronegativ. Atomul de oxigen trebuie să accepte doi electroni, iar atomul de azot trebuie să accepte trei electroni, pentru a dobîndi configuraţie electronică stabilă, de gaz rar. În ionii formaţi, diferenţa dintre sarcina nucleară (pozitivă) şi sarcina învelişului de electroni (negativă) este mai mare: ionii negativi rezultaţi sînt mai nestabili decît cei ai elementelor din grupa a VII-a.

Carbonul, primul element din grupa a IV-a, este electroneutru. Carbonul are o foarte mică tendiţă de a forma ioni. Păşind mai departe, spre stînga, în sistemul periodic, dăm peste elemente electropozitive.

Aşadar, în sistemul periodic, elementele electronegative sînt situate în partea dreaptă a tabelului, iar cele electropozitive în partea stîngă. Între cele două extreme există elemente cu caracter electronegativ sau electropozitiv mai puţin pronunţat. După cum s-a mai spus, carbonul este electroneutru. În toate grupele sistemului periodic, elementele cu număr atomic mare sînt mai electropozitive decît cele cu număr atomic mic. Astfel, ultimele elemente din grupa a IV-a, în special plumbul, sînt pronunţat electropozitive.

Echivalentă cu clasificarea elementelor în electropozitive şi electronegative este divizarea lor în două mari grupe, *metale* şi *nemetale*. Metalele au proprietăţi caracteristice (proprietăţi metalice); ele sînt opace (opresc trecerea luminii), cu un luciu special (luciu metalic), conduc bine căldura şi electricitatea. Nemetalele sînt rău conducătoare de căldură şi electricitate, multe sînt gazoase sau volatile (se transformă uşor în vapori). Metalele au tendinţa de a forma ioni pozitivi, iar nemetalele ioni negativi.

În tabelul de la sfîrşitul cărţii, o linie groasă desparte nemetalele de metale. Elementele situate în stînga acestei linii, inclusiv elementele tranziţionale şi cele din clasa lantanidelor şi actinidelor, sînt metale. Trecerea între metale şi nemetale nu este bruscă, ci progresivă. Elementele vecine cu linia despărţitoare, ca germaniul, staniul, stibiul, bismutul şi telurul, sînt prin unele din proprietăţile lor metale, prin altele nemetale.

SCURT ISTORIC

Primul tabel al elementelor, reflectînd o relaţie între masele lor atomice şi proprietăţi, a fost propus de chimistul rus Dmitri Mendeleev, în 1869 şi numit sistemul periodic al elementelor. Forma tabelului iniţial al sistemului periodic era puţin diferită de cea redată aici. de atunci au fost propuse şi multe alte forme.

În momentul întocmirii sistemului periodic erau cunoscute numai vreo 60 de elemente, aşa că multe pătrăţele din tabelul sistemului periodic erau încă goale. Mendeleev a prevăzut existenţa unora din aceste elemente, cum sînt germaniul, galiul şi altele, şi a calculat masele lor atomice, ca medii aritmetice ale maselor atomice ale elementelor vecine din sistem. Tot pe bază de analogie şi prin aceeaşi metodă de calcul, Mendeleev a prevăzut formulele şi proprietăţile unora din combinaţiile elementelor necunoscute încă. Cîţiva ani mai tîrziu, cînd aceste elemente au fost găsite în natură, prevederile lui Mendeleev s-au dovedit juste. Datorită acestui fapt, sistemul periodic s-a bucurat de la început de un mare succes.

Mendeleev a mai observat că proprietăţile a 17 elemente nu corespundeau locurilor ce li s-ar fi cuvenit în sistem pe baza maselor lor atomice. De aici el a dedus că masele atomice, admise la acea dată, erau greşite, ceea ce experienţa a confirmat mai tîrziu.

Elementele din grupa gazelor rare, elementele radioactive şi alte elemente descoperite după 1870 sau obţinute artificial în secolul nostru, au completat în mod perfect sistemul periodic.

Introducerea numărului atomic, ca bază a sistemului periodic, s-a făcut în 1913.

În 1922 fizicianul danez Bohr demonstrează că locul elementelor în sistemul periodic este determinat de structura învelişului lor de electroni.

EXERCIŢII

1. *a.* Arătaţi prin ce se aseamănă între ei atomii elementelor din grupa a III-a principală.

b. Arătaţi prin ce se aseamănă între ei atomii elementelor din perioada a 4-a.

c. Generalizaţi asemănările elementelor din grupe şi din perioade.

2. Cunoscînd modul de alcătuire a sistemului periodic în funcţie de configuraţia electronică a elementelor, aflaţi care sînt elementele cărora le lipsesc: *a.* 1; *b.* 3; *c.* 7 electroni pentru a avea stratul al doilea complet ocupat.

3. Arătaţi ce legătură există între numărul unei grupe principale şi numărul de electroni din ultimul strat al elementelor din acea grupă.

4. Folosind numai tabelul sistemului periodic, identificaţi elementele ce au următoarele configuraţii electronice: *a.* $1s^2$, $2s^2p^3$; *b.* $1s^2$; $2s^2p^6$; *c.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^2$; *d.* $1s^2$, $2s^2p^6$, $3s^2p^6d^{10}$, $4s^2$.

5. Arătaţi care dintre elementele următoare sînt electropozitive şi care electronegative, orientîndu-vă după poziţia lor în tabelul sistemului periodic: Al, Ba, P, Be, I, K, N, Mg, Li, S, Br, Ca.

6. Se consideră următoarele elemente: Cl ($Z = 17$), Ar ($Z = 18$) şi K ($Z = 19$). Clorul este un element puternic electronegativ (foarte reactiv), argonul este inert chimic, iar potasiul este puternic electropozitiv. Cum explicaţi faptul că aceste elemente au proprietăţi atît de deosebite, deşi diferă între ele numai prin una sau două unităţi de număr atomic?

CAPITOLUL V

LEGĂTURI CHIMICE

Valență. Electroni de valență. În capitolele anterioare s-a studiat structura atomilor liberi ai elementelor și modul cum aceștia pot fi clasificați. În marea lor majoritate, substanțele (care, după cum se știe, formează obiectul de studiu al chimiei) nu sînt constituite însă din atomi liberi. În substanțe, atomii se leagă între ei în diferite moduri, prin așa-numitele *legături chimice*.

Capacitatea atomilor de a se lega între ei în substanțe este limitată. Un atom de clor, de exemplu, nu se poate lega de trei sau patru atomi de hidrogen, ci numai de unul singur (în substanța numită acid clorhidric); pentru a forma substanța apă, atomul de oxigen se combină numai cu doi atomi de hidrogen etc. Capacitatea aceasta bine determinată a atomilor de a se lega între ei în anumite proporții, formînd legături chimice, este numită *valență*. Semnificația precisă a valenței va putea fi înțeleasă mai bine după ce vom cunoaște natura legăturilor chimice.

Legăturile dintre atomi se realizează prin intermediul electronilor din exteriorul învelișului lor. În cazul elementelor din grupele principale, la formarea legăturilor chimice participă electronii din ultimul strat. Acest strat este numit de aceea *strat de valență*, iar electronii respectivi *electroni de valență*. Elementele din grupele secundare pot forma legături chimice și cu ajutorul unor electroni din substraturile interioare *d* și *f* care au un nivel de energie apropiat de cel al electronilor din ultimul strat.

Electronii de valență pot fi reprezentați prin puncte așezate în jurul simbolurilor elementelor. Astfel, atomii elementelor din perioada a doua a sistemului periodic se pot scrie:

$$\mathrm{Li}\cdot \quad \cdot\mathrm{Be}\cdot \quad \cdot\dot{\mathrm{B}}\cdot \quad \cdot\dot{\underset{\cdot}{\mathrm{C}}}\cdot \quad \cdot\ddot{\underset{\cdot}{\mathrm{N}}}\cdot \quad :\ddot{\underset{\cdot}{\mathrm{O}}}\cdot \quad :\ddot{\underset{:}{\mathrm{F}}}\cdot \quad :\ddot{\underset{:}{\mathrm{Ne}}}:$$

Atomii elementelor din celelalte perioade, aparținînd grupelor principale, pot fi reprezentați în mod similar. După cum se vede,

---

fiecare atom neutru din grupele principale posedă un număr de electroni de valență egal cu numărul grupei căreia îi aparține.

Atomii grupei I (metalele alcaline) au un electron de valenţă, atomii grupei II (metalele alcalino-pămîntoase) au doi electroni de valenţă, atomii grupei VII (halogenii) au şapte electroni de valenţă.

Există trei tipuri principale de legături chimice:

1. **legătura electrovalentă (electrovalenţa, legătura ionică);**
2. **legătura covalentă (covalenţa);**
3. **legătura metalică.**

În cele ce urmează vor fi prezentate primele două tipuri de legături chimice. Legătura metalică va fi tratată mai departe, în cadrul studiului metalelor.

Legătura electrovalentă (electrovalenţa). S-a arătat mai înainte că atomii elementelor din grupa a VIII-a (grupa gazelor rare) au o configuraţie electronică deosebit de stabilă, cu opt electroni în ultimul strat (octet de electroni). Această configuraţie poate fi însă atinsă şi de atomii altor elemente şi anume prin *transfer de electroni*. Atomul de sodiu, de pildă, care este electropozitiv, poate ceda electronul său din stratul de valenţă (mai precis din substratul 3*s*), transformîndu-se într-un ion pozitiv care are configuraţia gazului rar neon:

$$\underset{1s^2,\ 2s^2p^6,\ 3s^1}{Na\cdot} \longrightarrow \underset{1s^2,\ 2s^2p^6}{Na^+} + e^-$$

Elementele electronegative pot dobîndi configuraţie stabilă prin acceptare de electroni pînă la completarea octetului exterior. Dacă atomul de clor, care are şapte electroni în stratul de valenţă, primeşte un electron în acest strat, el se transformă într-un ion negativ care are configuraţia gazului rar argon:

$$\underset{1s^2,\ 2s^2p^6,\ 3s^2p^5}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot} + e^- \longrightarrow \underset{1s^2,\ 2s^2p^6,\ 3s^2p^6}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-}$$

Dacă atomi de sodiu ajung în contact cu atomi de clor, se produce un transfer de electroni de la sodiu la clor, rezultînd ioni de sodiu şi ioni de clor. Substanţele iniţiale dispar şi în locul lor apare o substanţă nouă, numită clorură de sodiu, reprezentată printr-o *formulă chimică*: NaCl. Procesul de transformare a substanţelor este numit *reacţie chimică*. El este reprezentat prescurtat, cu ajutorul simbolurilor şi formulelor, printr-o *ecuaţie chimică*:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow \underset{\text{Clorură de sodiu}}{Na^+:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-}$$

În clorura de sodiu, ionii de sodiu (pozitivi) şi ionii de clor (negativi) se leagă prin forţe de natură electrostatică.

Legătura chimică ce se stabileşte între ioni de semn contrar este numită legătură **electrovalentă (electrovalenţă** *sau* **legătură ionică).**

Substanţele în care atomii sînt uniţi prin legături electrovalente, adică substanţele constituite din ioni, se numesc *substanţe ionice.*

Într-o substanţă ionică, valenţa unui element este egală cu numărul de electroni cedaţi sau primiţi de atomul liber pentru a se transforma în ion, adică cu sarcina ionului. Elementele clor şi sodiu sînt deci monoelectrovalente.

Evident, atomii reacţionează în proporţii care să satisfacă electrovalenţa lor, astfel ca substanţa ionică, în ansamblul ei, să nu aibă nici exces de sarcină pozitivă, nici exces de sarcină negativă. Atomul unui element electropozitiv bivalent reacţionează deci cu doi atomi de element electronegativ monovalent, de exemplu:

$$Mg: + 2\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot \longrightarrow Mg^{2+}\ 2:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^{-}$$

Clorură de magneziu

În formulele obişnuite ale substanţelor ionice nu se notează electronii de valenţă şi nici sarcinile ionilor, acestea fiind considerate cunoscute. Formula clorurii de sodiu se scrie deci de obicei: NaCl. În acest caz, cifrele care indică proporţia atomilor sînt scrise sub formă de indici inferiori în dreapta simbolurilor. Cu această convenţie, ecuaţia de mai sus devine:

$$Mg + 2\ Cl \longrightarrow MgCl_2$$

Legătura covalentă (covalenţa). Atomii pot realiza configuraţii electronice stabile nu numai prin transfer de electroni, ci şi prin *punere în comun de electroni.* Să examinăm această posibilitate în cazul atomilor de hidrogen.

În atomul liber de hidrogen, nucleul este înconjurat de un singur electron, care se mişcă într-un spaţiu determinat, numit orbital (sau *orbital atomic*). Acesta constituie unicul strat de electroni al acestui element. Se ştie însă că stratul întîi este complet ocupat atunci cînd în el se află doi electroni (un dublet), ca în cazul atomului de heliu. Dacă însă doi atomi liberi de hidrogen se apropie suficient de mult, cei doi electroni sînt puşi în comun, formîndu-se astfel dubletul.

Legătura chimică ce se realizează prin punerea în comun de electroni de către atomi este numită **legătură covalentă** (*sau* **covalenţă**).
Atomii legaţi prin covalenţe formează **molecule.**

Doi atomi liberi de hidrogen care au pus în comun electronii dau naştere la o *moleculă de hidrogen*. La formarea moleculei de hidrogen, orbitalii atomici se contopesc într-un singur orbital, numit *orbital de legătură*, ce învăluie ambele nuclee (vezi fig. 17). Întrucît acest orbital cuprinde întreaga moleculă, el mai este numit şi *orbital molecular*. Cei doi electroni din orbitalul de legătură se mişcă în jurul ambelor nuclee, fiecare electron fiind atras în egală măsură de către acestea. Electronii aparţin deci deopotrivă celor două nuclee, astfel că fiecare atom are un dublet complet. Covalenţa descrisă aici este aşadar o *legătură de doi electroni*.

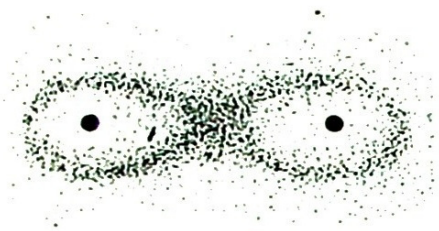


Fig. 17. Molecula de hidrogen. Cele două nuclee de hidrogen (protoni) sînt înconjurate de doi electroni, care se mişcă într-un orbital molecular comun.

Formarea moleculei de hidrogen poate fi reprezentată prin ecuaţia următoare, în care electronii puşi în comun sînt notaţi prin puncte aşezate între simbolurile atomilor:

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H$$

Moleculă de hidrogen

Atomului liber de clor îi mai lipseşte un electron pentru a avea octetul complet. Dacă doi atomi de clor pun însă în comun cîte un electron, se formează o moleculă de clor în care fiecare atom are un octet complet:

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Moleculă de clor

Un atom de clor poate pune în comun un electron şi cu un atom de hidrogen, formîndu-se o moleculă de acid clorhidric. În acest caz clorul realizează un octet, iar hidrogenul un dublet de electroni:

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Moleculă de acid clorhidric

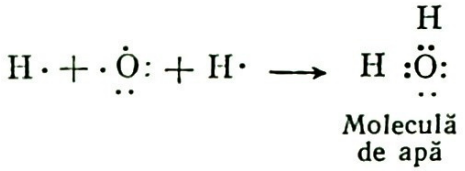
Atomul de oxigen are şase electroni în stratul de valenţă, deci cu doi mai puţin decît neonul (care are configuraţie stabilă). Doi atomi de oxigen pot pune de aceea în comun cîte doi electroni, astfel că în molecula de oxigen formată ambii atomi au cîte un octet:

$$:\ddot{O}: + :\ddot{O}: \longrightarrow :\ddot{O}::\ddot{O}:$$

Moleculă de oxigen

Se observă că atomii din molecula de oxigen sînt legaţi prin două perechi de electroni, deci prin două legături covalente *(legătură dublă)*. Alţi atomi se pot uni şi prin trei perechi de electroni *(legătură triplă)*.

Întrucît atomii de hidrogen nu pot pune în comun mai mult de un electron, un atom de oxigen se va combina cu doi atomi de hidrogen:

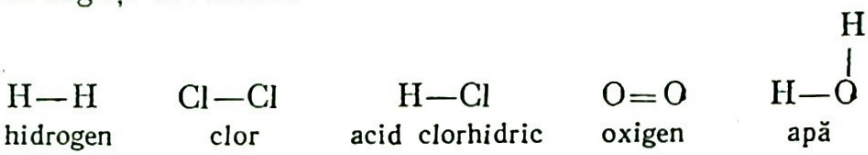


Moleculă de apă

Toţi cei trei atomi din molecula de apă au ultimul strat completat cu electroni: oxigenul are un octet, iar atomii de hidrogen cîte un dublet.

Substanţele formate din atomi uniţi prin legături covalente se numesc *substanţe covalente*. Hidrogenul molecular*, clorul molecular, acidul clorhidric, apa, sînt deci substanţe covalente.

În formulele scrise mai înainte, fiecare pereche de electroni pusă în comun a fost notată prin două puncte. În mod obişnuit, această pereche de electroni este reprezentată însă printr-o liniuţă (liniuţă de valenţă) ce uneşte cei doi atomi legaţi covalent:



hidrogen clor acid clorhidric oxigen apă

Numai covalenţele sînt simbolizate prin liniuţe. Este greşit deci să scriem formula clorurii de sodiu cu cei doi atomi uniţi printr-o liniuţă, căci aceasta ar arăta că atomii sînt legaţi covalent. Este de asemenea greşit să vorbim despre „molecule de clorură de sodiu", deoarece asemenea molecule nu există. Combinaţiile ionice sînt formate din ioni cu sarcini de semn contrar, care se atrag reciproc prin forţe electrostatice.

Adeseori, liniuţa de valenţă este omisă la scrierea formulelor substanţelor covalente; acidul clorhidric, de exemplu, este notat HCl. Dacă molecula substanţei conţine mai mulţi atomi ai aceluiaşi element, atunci simbolul elementului se scrie o singură dată, fiind urmat de un indice inferior care arată numărul acestor atomi. Hidrogenul se notează deci H_2, clorul Cl_2, iar apa H_2O. Formulele de acest fel, ca şi cele similare scrise pentru substanţele ionice ($NaCl$, $MgCl_2$) nu dau indicaţii asupra naturii legăturilor dintre atomi.

Într-o substanţă covalentă, valenţa unui element este egală cu numărul de electroni pe care atomul îi pune în comun, deci cu numărul de covalenţe prin care acesta se leagă de alţi atomi. Formulele scrise mai înainte arată deci

* numit astfel pentru a-l deosebi de hidrogenul atomic, constituit din atomi liberi de hidrogen, H·

că hidrogenul şi clorul sînt elemente monovalente, în timp ce oxigenul este bivalent.

Legătura covalentă este o legătură puternică, în general mai puternică decît legătura ionică. Forţele care unesc atomii în această legătură sînt forţe de un tip special, diferite de forţele mecanice, electrice sau magnetice. Ele sînt studiate de un capitol al fizicii numit mecanică cuantică şi sînt cunoscute sub numele de forţe mecanic-cuantice.

Întrucît legătura care menţine atomii uniţi în molecule este o legătură puternică, moleculele sînt asociaţii de atomi în general stabile. În cazul apei, de pildă, molecula H_2O care se găseşte în gheaţă rezistă încălzirii la topire şi rezistă de asemenea şi încălzirii la fierberea apei lichide. În toate cele trei stări de agregare ale sale, apa este constituită din molecule H_2O. Moleculele sînt deci particule sau unităţi mici de substanţă care au o individualitate pronunţată, oarecum comparabilă cu cea a atomilor sau ionilor.

Masă moleculară. Moleculele sînt particule foarte mici şi, ca şi în cazul atomilor, este convenabil să exprimăm masa lor în funcţie de unitatea ^{12}C (vezi pag.28). Această masă relativă este numită *masă moleculară*.

Masa moleculară *este numărul care arată de cîte ori masa unei molecule este mai mare decît a 12-a parte din masa atomului* ^{12}C.

Masa unei molecule este evident egală cu suma maselor atomilor ce o compun. Pentru a afla masa moleculară se face deci suma maselor relative ale atomilor din moleculă. (Masele atomice sînt date în tabelul de la pag. 29.) Acidul clorhidric (HCl) are deci masa moleculară $1 + 35{,}5 = 36{,}5$; masa moleculară a apei (H_2O) este $2.1 + 16 = 18$ etc.

Valenţa elementelor şi sistemul periodic. Trebuie să facem diferenţă între electrovalenţa şi covalenţa elementelor în diferitele lor combinaţii.

Electrovalenţa este uşor de prevăzut cu ajutorul sistemului periodic. Atomii elementelor din grupele I, II, III formează ioni pozitivi mono-, bi- sau trielectrovalenţi, prin pierderea a 1, 2 sau 3 electroni. Atomii elementelor din grupa VII formează ioni negativi prin acceptarea a $8-7 = 1$ electron; atomii elementelor din grupa VI formează ioni negativi prin acceptarea a $8 - 6 = 2$ electroni, iar cei din grupa V prin acceptarea a $8 - 5 = 3$ electroni în stratul de valenţă (8 este numărul maxim de electroni din stratul extern de electroni al elementelor grupelor principale).

Covalenţa elementelor în *combinaţiile lor* (covalente) *cu hidrogenul* este de asemenea uşor de prevăzut cu ajutorul sistemului periodic. Covalenţa elementelor în aceste combinaţii este egală cu $8 - n$, în care n este numărul de electroni din stratul de valenţă al atomului neutru (care, după cum se ştie, este egal cu numărul grupei din sistemul periodic). Redăm mai jos apli-

carea acestui principiu la elementele din perioadele 2 și 3 care formează combinații covalente cu hidrogenul:

Grupa	IV	V	VI	VII
Elementele	C Si	N P	O S	F Cl
Covalența	8 — 4 = 4	8 — 5 = 3	8 — 6 = 2	8 — 7 = 1
Formulele combinațiilor cu hidrogenul	CH_4 SiH_4	NH_3 PH_3	OH_2 SH_2	FH ClH

După același principiu (8—*n*) poate fi prevăzută covalența elementelor *din perioada* 2, în combinațiile lor cu alte elemente monovalente decît hidrogenul fiindcă, în toate combinațiile covalente, stratul de electroni exterior al elementelor perioadei 2 este octetul. Ca exemplu vom alege drept element monovalent fluorul. Combinațiile cu fluorul ale ultimelor patru elemente din perioada 2 au formulele: CF_4, NF_3, OF_2 și F_2.

Covalențele elementelor din perioadele 3 și superioare, față de alte elemente decît hidrogenul, nu pot fi prevăzute prin reguli simple ca cele de mai sus. Cauza este că elementele din perioadele superioare au, în unele din combinațiile lor covalente, straturi externe compuse dintr-un număr de electroni mai mare decît opt (regula octetului nu mai este valabilă). Vom cunoaște asemenea combinații cu ocazia descrierii diferitelor elemente și a combinațiilor lor.

S-a spus mai sus că metalele (elementele electropozitive) formează ioni pozitivi, iar nemetalele (elementele electronegative) formează ioni negativi. În ce privește tendința de a forma covalențe, ea este mult mai pronunțată la nemetale decît la metale. Deși unele metale se pot lega covalent, majoritatea combinațiilor covalente cunoscute sînt combinații între nemetale.

EXERCIȚII

1. Cîți electroni de valență posedă atomii elementelor următoare: *a.* aluminiu; *b.* fluor; *c.* litiu; *d.* sulf; *e.* beriliu.

2. Ce legătură chimică ia naștere în reacția dintre sodiu și sulf? Scrieți ecuația reacției notînd prin puncte electronii de valență.

3. *a.* Care este formula compusului pe care îl poate forma hidrogenul cu sulful? *b.* Prin ce legături chimice sînt legați atomii în acest compus? *c.* Care este valența sulfului în acest compus?

4. Scrieți ecuațiile reacțiilor dintre atomii următoarelor elemente: *a.* litiu și oxigen; *b.* calciu și fluor.

Arătaţi care este natura substanţelor ce se formează în aceste reacţii.

5. Figuraţi prin puncte electronii din stratul exterior al atomilor în următoarele combinaţii: CH_4, NH_3, H_2O, HF.

6. Explicaţi de ce azotul formează trei covalenţe în combinaţiile sale cu hidrogenul, clorul şi fluorul. Scrieţi formulele acestor combinaţii.

7. Arătaţi care sînt diferenţele esenţiale dintre legătura covalentă şi legătura ionică.

8. Explicaţi de ce nu se poate vorbi despre molecule de clorură de magneziu.

9. Calculaţi masele moleculare ale următoarelor substanţe covalente: *a*. oxigen (O_2); *b*. clor (Cl_2); *c*. amoniac (NH_3); *d*. bioxid de carbon (CO_2).

CAPITOLUL VI

COMBINAȚII CHIMICE

Amestec. Combinație. Într-un amestec, substanțele componente pot exista în proporții variate și întîmplătoare. Există aliaje de aur și argint cu mult argint sau puțin argint; există vinuri tari și vinuri slabe, unele conținînd mult, altele puțin alcool. Pot fi preparate soluții de concentrații diferite, de ex. soluții de sare în apă, conținînd orice cantitate de sare între 0 și 36 grame de sare la 100 grame soluție. (Concentrația maximă posibilă a unei soluții de sare în apă, o așa-numită soluție saturată, este 36%.)

Spre deosebire de amestecuri, *combinațiile chimice conțin elementele componente în proporție definită și constantă.* Independent de modul cum este obținută, o combinație chimică (combinație dintre elemente,) are întotdeauna aceeași compoziție.

Apa, de ex., este o combinație a hidrogenului cu oxigenul. În apă 1 gram de hidrogen este combinat cu 8 grame de oxigen.[1] Putem constata acest fapt pe două căi diferite, fie descompunînd apa în hidrogen și oxigen (de ex. cu ajutorul curentului electric, v.p. 59), fie combinînd hidrogen cu oxigen. În primul caz vom obține hidrogen și oxigen în proporție de 1 gram la 8 grame. Combinarea hidrogenului cu oxigenul are loc de asemenea în proporție de 1:8. Dacă schimbăm proporția de mai sus, rămîne necombinată o cantitate din unul din elemente.

În amoniac 1 g hidrogen este combinat cu 4,67 g azot; în hidrogenul sulfurat 1 g hidrogen este legat de 16 g sulf; în acidul clorhidric proporția între hidrogen și clor este 1:35,5; în clorura de sodiu 23 g sodiu sînt combinate cu 35,5 g clor; în oxidul de magneziu 12 g magneziu sînt combinate cu 8 g oxigen etc.

Compoziția constantă este deci o proprietate caracteristică a combinațiilor chimice. Compoziția constantă nu este însă singura deosebire între o combinație și un amestec; mai sînt alte două deosebiri esențiale.

1. Într-un amestec, componentele își păstrează într-o foarte mare măsură proprietățile lor, atît fizice cît și chimice. Pe acest fapt se bazează,

[1] Cifrele sînt rotunjite. Raportul exact este de 1,007897 grame hidrogen la 8,000 grame oxigen.

de ex., folosirea soluțiilor, în locul substanțelor pure, în multe din transformările lor chimice. Cînd două substanțe (elemente sau combinații) se combină, adică atunci cînd are loc o *reacție chimică* între ele, proprietățile substanțelor inițiale (ale reactanților) dispar și apar proprietățile substanței noi formate (ale produsului sau produșilor).

2. Cînd are loc o reacție chimică între două substanțe se produce și o variație a energiei, adică se liberează sau se absoarbe energie. În unele reacții se produce căldură, lumină sau electricitate; alte reacții au loc numai dacă se absoarbe căldură, lumină sau electricitate.

EXPERIENȚE. 1. *Amestec de fier și sulf.* Se pornește de la 28 g fier (sub formă de pilitură) și 16 g sulf (sub formă de pulbere, așa-numita floare de pucioasă). Cele două pulberi se amestecă într-un mojar pînă se obține un praf cenușiu, în care componentele nu se mai observă bine cu ochiul liber. Totuși cu o lupă se disting cele două componente.

Apropiind un magnet de amestec, acesta atrage fierul separîndu-l astfel de sulf.

Peste o parte din amestec, introdus într-o eprubetă, se toarnă sulfură de carbon. Acest solvent dizolvă sulful. Fierul poate fi izolat prin decantare sau filtrare. Soluția depune, la evaporare într-un cristalizor, cristale galbene de sulf. (*Atenție!* Sulfura de carbon este foarte inflamabilă; vaporii ei se pot aprinde chiar în contact cu un corp cald.)

O altă parte din acest amestec se tratează, într-o eprubetă, cu acid clorhidric. Acesta dizolvă fierul (sub formă de clorură feroasă). Totodată se degajă un gaz (hidrogen), care poate fi aprins la gura eprubetei. După cîtva timp tot fierul este dizolvat în acidul clorhidric. Prin filtrare se poate izola sulful rămas.

2. *Combinarea fierului cu sulful.* O parte din amestecul de mai sus, conținut într-o eprubetă, se încălzește în flacăra unui bec de gaz. În punctul încălzit începe o reacție, care se recunoaște prin degajare intensă de căldură pînă ce amestecul devine incandescent. După răcire se sparge eprubeta și se obține o substanță neagră-brună.

Noua substanță (sulfura de fier) nu mai are proprietățile reactanților (nu se mai dizolvă în sulfură de carbon, nu este atrasă de magnet), ci are proprietăți noi. Cu acidul clorhidric degajă un gaz cu miros neplăcut (hidrogen sulfurat).

Dacă amestecul inițial conține unul din elemente, fier sau sulf, în exces față de proporția 28:16, acest exces rămîne necombinat și, în consecință, își păstrează proprietățile inițiale. Astfel un exces de fier poate fi recunoscut prin proprietățile magnetice, fierul fiind atras de un magnet. Sulful în exces este solubil în sulfura de carbon, după cum s-a arătat mai sus (fierul și sulfura de fier sînt insolubile în sulfura de carbon).

3. *Combinarea zincului cu sulful.* Degajarea de căldură se observă mai bine la combinarea zincului cu sulful. Un amestec intim de 32 g sulf cu 65 g pulbere de zinc se toarnă pe o cărămidă și se aprinde cu flacăra unui bec de gaz. Se degajă o lumină puternică și multă căldură.

4. *Arderea magneziului în aer.* Se încălzește într-o flacără o fîșie sau o sîrmă de magneziu. Aceasta arde degajînd o lumină orbitoare. În locul metalului lucios rămîne o pulbere albă (oxid de magneziu).

În experiențele de mai sus am pornit de la substanțe simple (de fapt chiar de la elemente) și le-am transformat în substanțe mai complicate. Operațiile de acest fel se numesc *sinteze*. Operațiile inverse, transformarea unor substanțe complicate în altele mai simple, eventual chiar în elemente, se numesc *analize*.

EXPERIENȚE. 1. *Argint metalic prin descompunerea termică a azotatului de argint.* Într-un creuzet de porțelan (fig. 18, p. 59) se încălzește circa 1 g azotat de argint cu un bec de gaz pînă ce fundul creuzetului devine roșu (calcinare). După răcire găsim în creuzet argint metalic alb, insolubil în apă, solubil în acid azotic cu degajare de vapori de culoare brună (oxizi de azot). Dacă încălzim creuzetul cu un suflător pînă la punctul de topire al argintului (960°) găsim argintul sub forma unui grăunte lucios.

Azotatul de argint este o combinație ce conține, afară de argint, elementele azot și oxigen. Acestea se degajă în aer sub formă de oxizi de azot gazoși. Dacă pornim de la 1,575 g azotat de argint rămîne în creuzet 1 g argint.

2. *Descompunerea apei prin curentul electric (electroliză).* Se pregătesc întîi doi electrozi din două bucăți de tablă de platină de circa 1 cm^2 suprafață sau, în lipsa acestora, din doi

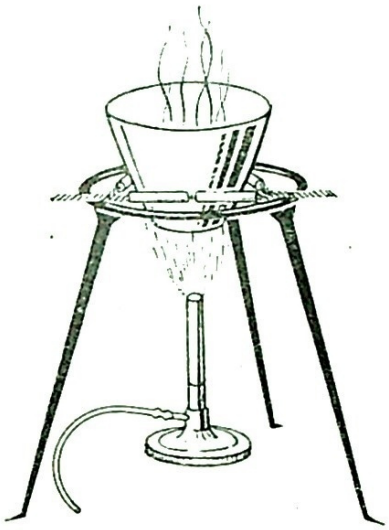


Fig. 18. Obținerea argintului prin descompunerea termică a azotatului de argint.

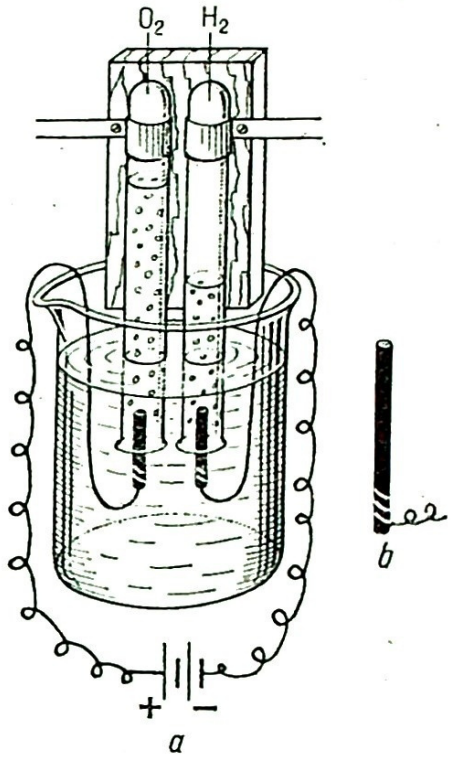


Fig. 19. Aparat pentru electroliza apei în laborator (*a*); electrodul de cărbune (*b*).

electrozi de cărbune, obținuți prin tăierea unei baterii de lampă de buzunar uzată. La una din extremitățile fiecăruia din electrozi se leagă capătul dezvelit al unei sîrme de cupru subțiri izolată cu masă plastică (sîrmă de conexiune). Se montează ambii electrozi într-un aparat de felul celui reprezentat în fig. 19, compus dintr-un pahar de laborator de circa 1 litru și din două eprubete mari umplute la începutul experienței cu lichid și răsturnate. Lichidul este apa căreia i s-a adăugat circa 10% acid sulfuric pentru a o face bună conducătoare de electricitate. Drept sursă de curent se utilizează cel mai bine un acumulator de automobil de 6 volți (trei celule). În lipsa unui acumulator, se pot folosi și trei baterii pătrate de lampă de buzunar, legate în paralel. În acest caz degajarea gazelor decurge mai încet.

În una din eprubete se adună oxigen, în cealaltă hidrogen. Primul întreține arderea, al doilea arde. Se va observa că volumul hidrogenului, degajat în timpul electrolizei apei, este de 2 ori mai mare decît al oxigenului (masa oxigenului este însă de 8 ori mai mare decît a hidrogenului degajat în același timp).

3. *Carbon curat din zahăr.* Într-un creuzet încălzim puțin zahăr cu o flacără puternică (fig. 18). După cîteva minute rămîne în creuzet carbon curat.

Zahărul este o substanță organică, compusă din carbon, hidrogen și oxigen. Căldura descompune substanțele organice (le carbonizează). Hidrogenul și oxigenul părăsesc creuzetul sub formă de apă.

Legile proporțiilor în combinațiile chimice. Se cunoaște un număr foarte mare de combinații chimice sau substanțe (peste 2 500 000). Fiecare are compoziție constantă, adică

fiecare substanță este compusă din elemente în proporții (de masă) întotdeauna aceleași.

Această generalizare este numită *legea proporțiilor constante.*

Unele elemente formează cu un al doilea element două sau mai multe combinații. Fiecare din aceste combinații respectă legea proporțiilor constante, dar și între ele există o regularitate.

Oxigenul formează cu hidrogenul, în afară de apă, și o altă combinație, apa oxigenată. În această substanță 1 g de hidrogen este legat de 16 g oxigen. Cum în apă proporția hidrogen: oxigen este de 1:8, vedem că în apa oxigenată proporția este de două ori mai mică.

Cuprul formează cu clorul două combinații diferite numite clorură cuprică și clorură cuproasă. În cea dintîi 35,5 g clor sînt combinate cu 32 g cupru; în cea de-a doua 35,5 g clor sînt combinate cu 64 g cupru. Se recunoaște ușor proporția între cantitățile de cupru conținute în cele două cloruri ale sale, 32:64 = 1:2.

Azotul formează cu oxigenul cinci combinații (oxizi) care poartă următoarele numiri și conțin cele două elemente în următoarele proporții:

protoxidul de azot;	raportul azot:	oxigen	=	14:8
oxidul de azot;	„	„	=	14:16
trioxidul de azot;	„	„	=	14:24
tetroxidul de azot;	„	„	=	14:32
pentoxidul de azot;	„	„	=	14:40

Vedem că, în diferiții oxizi ai azotului, cantitățile de oxigen apar în proporție 1:2:3:4:5.

Generalizînd, putem formula următoarea *lege a proporțiilor multiple*:

diferitele cantități dintr-un element, formînd cu aceeași cantitate dintr-un al doilea element mai multe combinații, se află între ele într-un raport de numere întregi mici.

Echivalenți chimici. Cea mai simplă explicație pentru faptul că elementele se combină între ele în anumite proporții este că *elementele sînt compuse din atomi* și că *o reacție chimică constă de fapt în repetarea unui număr foarte mare de reacții, decurgînd fiecare între doi (sau mai mulți) atomi ai elementelor care se combină.*

În reacția de formare a acidului clorhidric din hidrogen și clor se constată experimental că 1 g de hidrogen se combină cu 35,5 g clor.

Cantitatea în grame dintr-un element care se combină cu 1 g de hidrogen se numește **echivalent chimic.** *Echivalentul unui element este numeric egal cu masa atomică împărțită la valență.*

Echivalentul chimic al clorului este deci 35,5 g, al oxigenului este 8 g (în apă 1 gram de hidrogen este combinat cu 8 g oxigen) etc.

Unele elemente nu se combină direct cu hidrogenul, dar se combină de exemplu cu oxigenul. Echivalentul chimic al unui asemenea element este cantitatea în grame care se combină cu un echivalent (8 grame) de oxigen.

Într-o reacție chimică un echivalent dintr-un element se combină cu un echivalent de alt element.

Este evident că atunci cînd un element formează cu un alt element mai multe combinații, primul element are, în fiecare din aceste combinații, alt echivalent. Așa de exemplu, în apă echivalentul oxigenului este 8; în apa oxigenată este 16. De asemenea, în diferiții săi oxizi azotul are echivalenți deosebiți, după cum se poate ușor vedea din datele de mai sus.

Legea conservării masei. S-a arătat mai înainte că o transformare chimică (o reacție chimică) poate fi reprezentată printr-o ecuație chimică. Astfel, reacția dintre fier și sulf poate fi reprezentată prin ecuația:

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

Această ecuație chimică ne spune că un atom de fier se combină cu un atom de sulf dînd naștere sulfurii de fier.

Descompunerea apei în elemente prin electroliză se reprezintă prin ecuația:

$$2\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2 + O_2$$

Vom observa că în această ecuație elementele hidrogen și oxigen sînt reprezentate prin formulele H_2 și O_2. Procedăm astfel pentru a exprima faptul că hidrogenul și oxigenul sînt formați din *molecule*, fiecare din aceste molecule fiind compusă din doi atomi.

Numerele puse în fața formulelor se numesc *coeficienți*. Dacă o formulă nu are nici un coeficient scris în față, înseamnă că acesta este 1. În ecuația de mai sus, de pildă, coeficienții arată că din *două* molecule de apă se obțin *două* molecule de hidrogen și *o* moleculă de oxigen.

Ecuațiile chimice sînt corecte atunci cînd exprimă și următorul fapt important: *numărul atomilor de fiecare fel din membrul drept al ecuației este egal cu al atomilor din membrul stîng.* Această generalizare, bazată pe un mare număr de observații și măsurători, este numită *legea conservării atomilor.* Altfel spus: în reacțiile chimice nu dispar atomi, nici nu se creează atomi noi.

Un alt mod de exprimare al aceluiași adevăr este *legea conservării masei,* care poate fi formulată astfel:

masa totală a substanțelor nu variază în cursul reacțiilor chimice.

Ecuațiile chimice, scrise în acord cu legea conservării atomilor, sînt de cea mai mare utilitate în chimia experimentală. Prima ecuație chimică de mai sus arată, de exemplu, că în reacția de formare a sulfurii feroase 1 atom de fier reacționează cu 1 atom de sulf. Știind că masele relative ale atomilor de fier și de sulf sînt 56 și 32 (v. tabela de la pagina 29), putem spune că 56 g fier reacționează cu 32 g sulf dînd, conform legii conservării masei, 88 g sulfură feroasă. Cunoscînd deci masele atomice se pot ușor calcula cantitățile de substanțe ce iau parte la reacțiile chimice.

SCURT ISTORIC

Concepția că substanțele au compoziție definită și constantă s-a născut încetul cu încetul. Mai mulți chimiști din secolul al 18-lea au observat că o anumită cantitate de bază neutralizează întotdeauna aceeași cantitate dintr-un anumit acid.

Legea proporțiilor constante a fost formulată întîia oară de chimistul francez Proust, în 1799. Alți chimiști au crezut că elementele se pot combina în orice proporție. Aceste divergențe se explică prin imprecizia analizelor chimice efectuate la acea vreme.

Legea proporțiilor multiple a fost descoperită de englezul John Dalton în 1803. Pe baza legilor proporțiilor, Dalton a redactat în 1805, prima tabelă a *maselor atomice.* De fapt nu era vorba de mase atomice, ci de echivalenți.

Diferența între echivalent și masă atomică a fost clar recunoscută abia în 1858 de chimistul italian Cannizzaro.

EXERCIȚII

1. Scrieți ecuația chimică a combinării zincului cu clorul, știind că zincul este bivalent. Ce arată această ecuație?

2. Prin arderea gazului metan (CH_4) cu oxigen (O_2) din aer se formează apă (H_2O) și bioxid de carbon (CO_2). Scrieți ecuația chimică a acestei reacții de ardere.

3. Cu cîte grame de zinc se combină 1 g de sulf, pentru a da sulfură de zinc (ZnS)?

4. Se încălzesc 16 g sulf cu 50 g pilitură de fier.

a. Care element nu reacționează în întregime? Ce cantitate rămîne necombinată?

b. Ce cantitate de sulfură de fer (FeS) rezultă?

(*Indicație*: la punctul *a* aplicați legea proporțiilor constante; la punctul *b* aplicați legea conservării masei.)

5. Dacă se încălzesc 10 kg piatră de var ($CaCO_3$), aceasta se transformă în 5,6 kg var nestins (CaO) și se degajă bioxid de carbon (CO_2).

a. Scrieți ecuația chimică a acestei transformări.

b. Calculați cîte kilograme de bioxid de carbon se degajă.

(*Indicație*: Pentru rezolvarea punctului *b* aplicați legea conservării masei.)

6. Dacă 2 g dintr-o substanță A reacționează cu 7 g dintr-o substanță B pentru a da 3,5 g substanță C și o substanță D, cîte grame din substanța D rezultă?

CAPITOLUL VII

SUBSTANȚE GAZOASE. LEGILE GAZELOR

Stări de agregare. Se știe că substanțele pot exista, la o anumită presiune dată, în stare *solidă* la temperatură joasă, *lichidă* la temperatură medie și *gazoasă* la temperatură înaltă.

Gazele ocupă tot spațiul care le stă la dispoziție. Forma și volumul unui gaz sînt hotărîte de forma și volumul vasului în care este conținut. Lichidele, ca și gazele, nu au formă fixă; spre deosebire de gaze, ele nu umplu în întregime spațiul care le stă la dispoziție. Lichidele pot forma suprafețe de separare față de vaporii lor sau față de gaze străine, cum ar fi aerul. Ele pot forma suprafețe despărțitoare față de alte lichide, căci unele lichide, cum sînt benzina și apa, nu se amestecă între ele în orice proporție. Substanțele în stare gazoasă se amestecă însă în orice proporție, indiferent de natura lor.

Solidele au formă proprie și volum constant (la temperatură constantă). Sînt două feluri de substanțe solide: cristalizate și amorfe. Marea majoritate a substanțelor solide sînt cristalizate, chiar atunci cînd cristalele componente nu pot fi decelate de ochiul liber; un bloc de gheață, o bucată de oțel sînt compuse din substanțe cristalizate.

Substanțele cristalizate se transformă în lichide, cînd sînt încălzite peste o anumită temperatură, numită *punctul de topire.* Lichidul obținut se transformă, prin răcire, la aceeași temperatură (*punct de solidificare*), în cristale. Punctul de topire nu variază decît foarte puțin cu presiunea.

Substanțele lichide se transformă în vapori, adică într-un gaz, cînd sînt încălzite la o anumită temperatură, numită *punct de fierbere.* Răciți la aceeași temperatură, vaporii se condensează trecînd în stare lichidă. Punctul de fierbere variază mult cu presiunea. De aceea, cînd se determină punctul de fierbere a unei substanțe, trebuie să se măsoare și presiunea la care s-a făcut determinarea. De obicei, ori de cîte ori este posibil, se indică punctul de fierbere al substanțelor la presiunea de 1 atmosferă (sau 760 mm coloană de mercur).

Volumul lichidelor și solidelor variază foarte puțin cu temperatura. Variațiile acestea se exprimă prin coeficienții de dilatație. Fizica ne învață cum se măsoară aceste mărimi. Volumul gazelor variază foarte mult cu temperatura, la presiune constantă. La rîndul ei, presiunea unei anumite cantități de gaz variază mult cu volumul și cu temperatura. Variațiile acestea

ascultă de anumite legi, a căror cunoaştere este importantă pentru înţelegerea comportării gazelor.

Relaţia volum-presiune la gaze. Să considerăm un litru dintr-un gaz la temperatură constantă, de ex. un litru de aer la 20°, închis la presiunea de

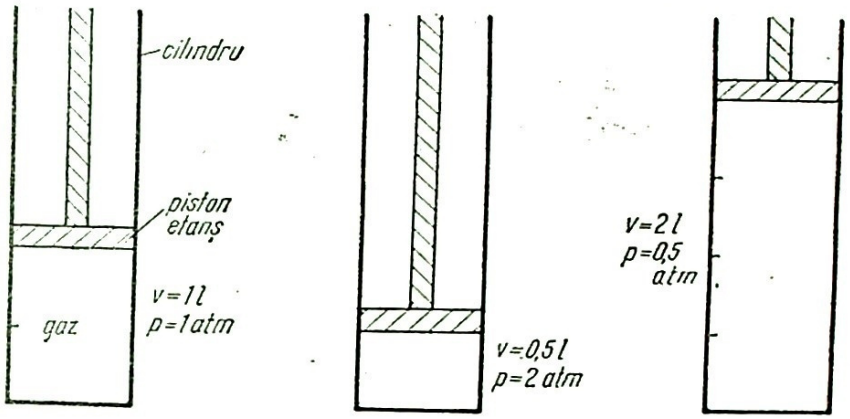


Fig. 20. Relaţia volum-presiune la gaze.

1 atm într-un cilindru cu piston, prevăzut cu un manometru. Prin comprimare pînă la un volum de 0,5 l, presiunea creşte la 2 atm; destins la un volum de 2 l, presiunea scade la 0,5 atm (fig. 20).

Din datele de mai sus rezultă că, la temperatură constantă, volumul unui gaz este invers proporţional cu presiunea sa. Dacă notăm volumul cu v şi presiunea cu p, putem scrie ecuaţia:

$$pv = \text{constant} \qquad (1)$$

Produsul între presiunea şi volumul unui gaz este constant, la temperatură constantă. (Legea aceasta a fost descoperită de Boyle în 1662 şi independent de Mariotte, în 1679 şi se numeşte de aceea legea *Boyle-Mariotte.*)

Relaţiile volum-temperatură şi presiune-temperatură la gaze. Ne servim de un aparat similar celui din figura 20 dar prevăzut şi cu un termometru astfel încît se pot măsura temperatura şi presiunea gazului. Într-o primă experienţă variem temperatura gazului (prin încălzire sau răcire exterioară) şi mişcăm pistonul în sus sau în jos, astfel încît presiunea să rămînă aceeaşi ca la început. Dacă de ex. volumul gazului, la temperatura de 0°, era de 1 litru, constatăm că la 273° volumul este de 2 litri, iar la 136,5° el este de 1,5 litri. În general, *la presiune constantă, creşterea sau scăderea temperaturii cu 1° produce o creştere sau o scădere a volumului gazului cu* 1/273 *din volumul ocupat de acel gaz la* 0°. Dacă notăm cu v_0 volumul gazului la 0° şi cu v volumul gazului la temperatura t, putem scrie ecuaţia:

$$v = v_0 + \frac{1}{273} v_0 t = v_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right). \qquad (2)$$

Această relație, care exprimă variația volumului unui gaz cu temperatura, se numește *legea lui Gay-Lussac.*

Într-o altă experiență în care ne folosim de același aparat (fig. 20) fixăm pistonul într-o anumită poziție, adică menținem volumul constant și variem temperatura, măsurînd variațiile de presiune ce se produc. Constatăm că: *la volum constant, creșterea sau scăderea temperaturii cu 1° produce o creștere sau scădere a presiunii cu 1/273 din presiunea gazului la 0°.* Dacă notăm cu p_0 presiunea gazului la 0° și cu p presiunea gazului la temperatura $t°$, ajungem la expresia:

$$p = p_0 + \frac{1}{273} p_0 t = p_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right) \qquad (3)$$

Această expresie este cunoscută sub numele de *legea lui Charles.* Mărimea 1/273 este o constantă independentă de natura gazului și deci valabilă pentru toate gazele, dar numai la o temperatură mai înaltă, și o presiune mai joasă de anumite limite care variază de la un gaz la altul. Sub aceste limite se produc abateri progresive de la valoarea constantă 1/273.

Explicația fizică a legilor gazelor. Un litru de aer, la temperatura ambiantă, cîntărește 1,3 g; un litru de apă cîntărește circa 1000 g. Gazele au *densitate* mult mai mică decît solidele.

Un litru de apă de 100° cîntărește 960 g (sau, altfel spus, densitatea apei la 100° este 0,96); un litru de vapori de apă tot de 100° și de 1 atm cîntărește 0,6 g. Trecerea din starea lichidă în starea gazoasă, la temperatură constantă, este însoțită de o mărire considerabilă de volum. În cazul apei volumul crește de 1600 ori (la 100° și 1 atm). În gaze, materia este mult mai rarefiată decît în lichide și în solide. Aceasta explică unele proprietăți esențiale ale gazelor.

Substanțele de felul gazelor din aer, apa, hidrogenul, clorul etc. sînt alcătuite din molecule. Fără a ne ocupa pentru moment de forma sau compoziția moleculelor, să încercăm să ne formăm o imagine despre comportarea lor în cele trei stări de agregare.

În cristale particulele componente (care pot fi molecule, atomi sau ioni) ocupă poziții fixe, bine determinate în spațiu, după un plan geometric ordonat. Particulele care constituie cristalul sînt reținute în pozițiile lor prin forțe de atracție puternice. Forțele acestea permit numai mici abateri sau vibrații ale particulelor în jurul pozițiilor lor normale. Vibrațiile sînt cu atît mai ample, cu cît temperatura este mai ridicată. La atingerea temperaturii de topire, vibrațiile devin atît de mari încît construcția cristalului se năruie.

În lichid, particulele se mișcă liber unele față de altele. Forțele de atracție sînt însă încă destul de puternice pentru a menține un contact permanent între particulele în continuă mișcare. Aceasta explică faptul că lichidele curg, adică nu au formă proprie, dar au volum constant. Densitatea lichidelor nu diferă decît puțin de a cristalelor corespunzătoare. Aceasta dovedește că distanțele dintre particule în lichide sînt de același ordin de mărime ca în cristale.

În gaze, distanțele dintre molecule sînt incomparabil mai mari decît în lichide. Din această cauză, densitatea este mult mai mică. Distanțele medii dintre moleculele unui gaz, la presiunea atmosferică sau la presiuni mai mici, sînt atît de mari încît volumul ocupat de molecule este neînsemnat față de volumul total al gazului. De aceea în calcule, moleculele unui gaz sînt considerate ca puncte materiale cu volum neglijabil.

Moleculele gazului se mișcă liber. Cînd două molecule se ciocnesc în cursul mișcărilor lor, ele se resping elastic, ca două mingi sau două bile de biliard. Numărul ciocnirilor suferite de molecule este imens. O moleculă a unuia din gazele din aer suferă, la 0° și 760 mm Hg, circa un miliard de ciocniri pe secundă cu alte molecule. În intervalul dintre două ciocniri, moleculele gazului se mișcă în linie dreaptă, cu viteze medii de cîteva sute de metri pe secundă. Ele își schimbă însă necontenit direcția și viteza, din cauza ciocnirilor cu alte molecule. Gazul ocupă astfel repede tot spațiul din vasul în care este închis.

Se numește *difuziune* procesul prin care un gaz se amestecă cu alt gaz cu care vine în contact. Difuziunea este consecința normală a mișcărilor proprii ale moleculelor gazelor.

În mișcările lor, moleculele se ciocnesc nu numai între ele ci și de peretele vasului. Aceste ciocniri determină presiunea gazului. Presiunea depinde de numărul ciocnirilor și de puterea lor. Cînd micșorăm la jumătate volumul, numărul ciocnirilor se dublează. Presiunea gazului este deci proporțională cu numărul ciocnirilor moleculelor. Astfel se explică legea Boyle-Mariotte. Presiunea unui gaz mai depinde, după cum s-a spus, și de violența ciocnirilor. Aceasta variază cu temperatura gazului.

Mișcarea neîntreruptă, dezordonată, a moleculelor unui gaz (de asemenea a lichidelor și, în parte, a solidelor) este provocată de o formă de energie internă a gazului, *energia cinetică* a moleculelor sale. Temperatura unui gaz este un efect al mișcărilor tuturor moleculelor sale. A ridica temperatura unui gaz înseamnă a mări energia cinetică a moleculelor sale. Aceasta explică fenomenele generalizate în legile lui Gay-Lussac și Charles.

Teoria cinetică a gazelor este un capitol al fizicii clasice, care se ocupă, pe baza unor reprezentări mecanice și statice, cu calculul energiilor cinetice ale moleculelor gazelor, al căldurilor specifice ale acestora și al altor fenomene.

S-a arătat mai sus că legile gazelor sînt riguros valabile numai la temperaturi înalte și la presiuni mai scăzute decît anumite limite (care variază de la o substanță la alta). La presiuni mari și temperaturi joase se observă abateri de la legile gazelor. Abaterile sînt cu atît mai mari cu cît moleculele substanței sînt mai mari, temperatura gazului este mai apropiată de punctul de fierbere al substanței și presiunea este mai mare. Legile gazelor sînt deci valabile numai în condiții ideale, adică în condiții în care forțele de atracție dintre molecule, despre care s-a vorbit, sînt neglijabile. La temperaturi joase și presiuni mari volumul real al moleculelor nu mai este indiferent, iar distanța între molecule scăzînd, aceste forțe încep să se manifeste. De aici provin abateri de la legile gazelor, abateri cu atît mai mari cu cît temperatura este mai scăzută și presiunea mai mare. Legile acestor abateri sînt cunoscute, dar nu ne vom ocupa de ele acum.

Temperatura absolută. În scara termometrică obișnuită (introdusă de Celsius, în secolul al 18-lea) se notează, după cum se știe, punctul de topire

al gheții și punctul de fierbere al apei cu 0°C, respectiv 100°C[1]. Restul scării termometrice se prelungește peste limitele acestor temperaturi.

O altă scară termometrică se bazează pe legea lui Gay-Lussac a gazelor. Ecuația (2) de mai sus se poate scrie și în forma:

$$v = v_0\left(\frac{273 + t}{273}\right) \tag{4}$$

Din această ecuație se vede că atunci cînd $t = 273°C$ $v = 2v_0$, deci la 273°C volumul gazului este de două ori mai mare decît la 0°C, presiunea rămînînd neschimbată. Tot din ecuația (4) rezultă că, la —273°C, volumul gazului va fi $v = 0$; volumul se anulează. Pornind în mod similar de la ecuația (3) conchidem că, la —273°C, presiunea unui gaz devine egală cu zero.

Temperatura de —273°C este punctul zero al *scării de temperaturi absolute* și este numit *zero absolut* și notat 0°K[2]. Un grad în scara de temperaturi absolute este egal cu un grad în scara Celsius. Temperatura de 0°C este egală cu 273°K. Dacă se notează cu t o temperatură în grade Celsius, temperatura absolută corespunzătoare, T, va fi:

$$T = 273 + t \tag{5}$$

Introducînd ecuația (5) în ecuația (4) obținem următoarea expresie, valabilă la presiune constantă:

$$v = \frac{v_0 T}{273} \tag{6}$$

Așadar, cunoscînd volumul v_0 al unui gaz la 273°K, putem calcula volumul său v, la o temperatură T, dacă presiunea rămîne aceeași. În general, dacă este cunoscut volumul v_1 al unui gaz la temperatura absolută T_1, putem calcula volumul v_2 al acestui gaz, la temperatura absolută T_2 (presiunea rămînînd constantă), cu ajutorul ecuației următoare:

$$v_2 = \frac{v_1 T_2}{T_1} \tag{7}$$

În mod similar se deduce din ecuația (3), o ecuație a variației presiunii cu temperatura, la volum constant:

$$p_2 = \frac{p_1 T_2}{T_1} \tag{8}$$

[1] La notarea temperaturii în scara Celsius, litera C se omite uneori.

[2] În onoarea lui William Thomson, lord *Kelvin* (1824—1907), care a introdus această scară de temperaturi.

Ecuațiile (7) și (8) sînt alte forme ale legilor lui Gay-Lussac și Charles, pe care le putem formula acum astfel:

la presiune constantă, volumul unui gaz este direct proporțional cu temperatura absolută; la volum constant, presiunea unui gaz este direct proporțională cu temperatura absolută.

Afirmația de mai sus, potrivit căreia la temperatura de 0°K volumul și presiunea gazelor se anulează, trebuie înțeleasă astfel: la temperatura de zero grade absolute, mișcările termice ale moleculelor sale încetează complet. (De fapt ar înceta dacă un gaz ar putea fi răcit la 0°K, numai mișcările de translație în spațiu. Moleculele compuse din mai mulți atomi mai posedă energie sub formă de vibrații ale atomilor în interiorul moleculei.) În consecință, la 0°K volumul gazului s-ar reduce la volumul propriu-zis al moleculelor sale care, după cum se știe, este foarte mic comparativ cu volumul aceluiași gaz la temperaturi înalte și presiuni joase. În realitate, nici un gaz nu poate fi răcit la zero absolut, fiindcă înainte de a atinge această temperatură, gazele se transformă în lichide sau solide (care nu ascultă de legile gazelor). Scara temperaturilor absolute poate fi dedusă și din alte considerații fizice decît cele expuse mai sus, bazate pe teoria cinetică a gazelor.

Legea volumelor la combinarea gazelor. La descompunerea apei prin electricitate, volumul hidrogenului format este de două ori mai mare decît al oxigenului (ambele volume fiind măsurate la aceeași temperatură și presiune). La sinteza apei, două volume de hidrogen se combină cu un volum de oxigen. Apa formată ocupă în stare de vapori două volume.

La sinteza acidului clorhidric din hidrogen și clor, un volum de hidrogen și un volum de clor dau două volume de acid clorhidric. Pe de altă parte, trei volume de hidrogen se combină cu un volum de azot pentru a da două volume de amoniac. Putem deci scrie următoarele egalități:

Hidrogen	+	Clor	=	Acid clorhidric
1 litru		1 litru		2 litri
Hidrogen	+	Oxigen	=	Apă (vapori)
2 litri		1 litru		2 litri
Hidrogen	+	Azot	=	Amoniac
3 litri		1 litru		2 litri

Generalizînd conchidem că:

volumele gazelor care se combină și volumele substanțelor formate (dacă acestea sînt gazoase) sînt în raport de numere întregi, mici (*Gay-Lussac*, 1808).

Legea lui Avogadro. Volumul, presiunea și temperatura unui gaz depinzînd numai de numărul și de energia cinetică a moleculelor sale, nu și de natura chimică a acestora, urmează că:

volume egale de gaze, la aceeași presiune și temperatură, conțin același număr de molecule.

Aceasta este una din formele în care poate fi exprimată teoria sau *legea lui Avogadro* (1811). Din această lege simplă decurg o serie de concluzii importante.

Cea mai simplă ipoteză cu privire la structura moleculelor elementelor, cum sînt hidrogenul, clorul, oxigenul și azotul, este că acestea sînt compuse dintr-un singur atom (moleculele combinațiilor dintre aceste elemente sînt compuse firește din mai mulți atomi). Dacă această ipoteză ar fi justă, dintr-un volum de hidrogen și un volum de clor ar trebui să rezulte *un volum* de acid clorhidric; din două volume de hidrogen și unul de oxigen, ar trebui să rezulte *un volum* de vapori de apă, iar din trei volume de hidrogen și unul de azot, ar trebui să rezulte *un volum* de amoniac. În realitate rezultă, după cum am văzut, cîte două volume din aceste combinații.

Faptul acesta se explică simplu dacă moleculele elementelor gazoase, cum sînt hidrogenul, clorul, oxigenul și azotul, sînt compuse din doi atomi, avînd deci formulele: H_2, Cl_2, O_2 sau N_2. Dacă admitem că un litru de hidrogen conține un număr foarte mare, n, de molecule H_2, iar un litru de clor,

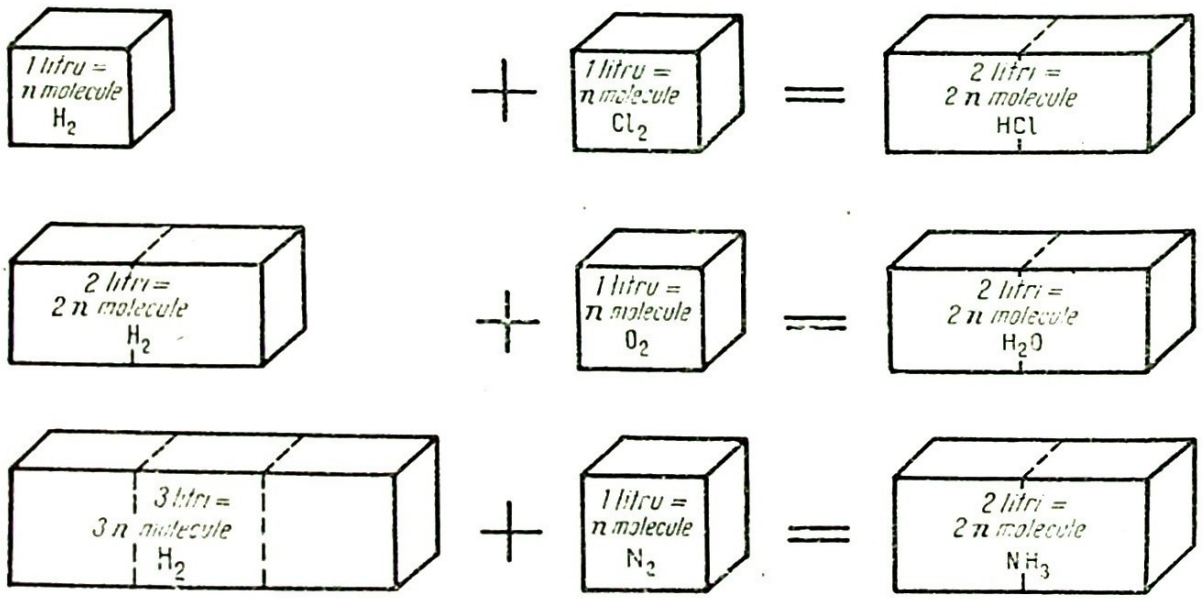


Fig. 21. Legea volumelor la combinarea gazelor explicată prin compoziția biatomică a moleculelor elementelor: hidrogen, clor, oxigen și azot.

oxigen etc., de aceeaşi temperatură şi presiune, conţin fiecare de asemenea cîte n molecule de Cl_2, O_2 etc., atunci legea volumelor la combinarea gazelor poate fi reprezentată prin figura 21. Putem deci scrie ecuaţii chimice ca:

$$n\,H_2 + n\,Cl_2 \longrightarrow 2n\,HCl$$

De obicei simplificăm asemenea ecuaţii cu n, ajungînd la ecuaţiile chimice obişnuite:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl$$

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$$

$$3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,H_3N$$

Faptul că moleculele H_2, O_2, N_2, Cl_2 (şi de asemenea F_2, Br_2 şi I_2) sînt compuse din doi atomi a fost stabilit şi prin diferite alte metode fizice exacte, între altele prin spectrometria de masă.

Numărul lui Avogadro. Mol. Am arătat mai sus că volume egale de gaze, măsurate în aceleaşi condiţii de temperatură şi presiune, conţin acelaşi număr de molecule. Prin diferite metode fizice s-a găsit că 2 grame de hidrogen (H_2), 32 grame de oxigen (O_2), 71 grame de clor (Cl_2), 36,5 grame de acid clorhidric (HCl), 18 grame de apă (H_2O), 34 grame de hidrogen sulfurat (H_2S), conţin fiecare un număr de molecule egal cu 6×10^{23}. Acest număr, notat cu N, a fost numit *numărul lui Avogadro*.

Numim **mol** *acea cantitate dintr-o substanţă care conţine un număr de particule egal cu numărul lui Avogadro* (6×10^{23}).

Prin cuvîntul „particulă" înţelegem aici atomi (de ex. H, O, Cl, S, Na, Fe etc.), molecule (de ex. H_2, O_2, Cl_2, HCl, H_2O, H_2S, NH_3 etc.), ioni pozitivi (H^+, Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} etc.) sau negativi (Cl^-, O^{2-} etc.), grupe de ioni care sînt în ansamblu neutre din punct de vedere electric (Na^+Cl^-, $Ca^{2+}2Cl^-$, $2Na^+SO_4^{2-}$, $Fe^{2+}S^{2-}$ etc.), electroni.

Conform definiţiei de mai sus, un mol de oxigen molecular conţine 6×10^{23} molecule O_2 şi, bineînţeles, un număr dublu de atomi de oxigen, $2 \times 6 \times 10^{23} = 1{,}2 \times 10^{24}$ atomi O, adică doi moli de atomi de oxigen. Un mol de clorură de sodiu (NaCl) este alcătuit din 6×10^{23} perechi de ioni de clor şi de sodiu, adică însumează un mol de ioni Na^+ şi un mol de ioni Cl^-.

Între numărul de particule conţinut într-un mol de substanţă şi masa acestei cantităţi de substanţă există o relaţie importantă.

Masa unui mol de substanţă, exprimată în grame, este numeric egală cu masa relativă a particulei substanţei.

1 mol de hidrogen atomic (H) = 1 gram H
1 mol de hidrogen molecular (H_2) = 2 grame H_2
1 mol de apă (H_2O) = 18 grame H_2O
1 mol de clorură de sodiu (NaCl) = 58,5 grame NaCl etc.

Volum molar. Determinarea masei moleculare a substanțelor gazoase. Densitatea gazelor. Legea lui Avogadro ne pune la dispoziție o metodă exactă pentru determinarea masei moleculare a substanțelor gazoase.

Numim volum molar, V, volumul ocupat de un mol dintr-un gaz. Cum toate gazele conțin același număr de molecule în volume egale (la aceeași temperatură și presiune), *volumele molare ale tuturor gazelor, la presiune și temperatură constantă, sînt egale.*

Se obișnuiește să se compare între ele volumele gazelor la temperatura de 0°C și presiunea de 1 atm, adică în așa-numite *condiții normale*. Volumul molar în condiții normale, V_0, este același pentru toate gazele, anume:

$$V_0 = 22{,}4 \text{ litri} \tag{9}$$

Valoarea aceasta variază puțin de la gaz la gaz. În general, cu cît presiunea este mai mare și temperatura mai scăzută (mai apropiată de punctul de fierbere, la presiunea respectivă), diferențele între valorile volumelor molare ale diferitelor gaze sînt mai mari.

Masa moleculară a unei substanțe gazoase este deci numeric egală cu masa, exprimată în grame, a 22,4 l de gaz măsurat la 0°C și 1 atm. Cum este incomod să măsurăm această masă, ne servim în realitate de noțiunea de densitate. Potrivit definiției, densitatea este egală cu raportul dintre masă (exprimată în grame) și volum (exprimat în litri, în cazul gazelor):

$$\rho = \frac{m}{V} \tag{10}$$

Dacă luăm masa, m, egală cu masa unui mol, M, iar volumul egal cu volumul molar, V, densitatea este:

$$\rho = \frac{M}{V} \tag{11}$$

Cunoscînd densitatea, ρ_0, a unui gaz în condiții normale, masa unui mol, M, numeric egală cu masa sa moleculară, va fi:

$$M = 22{,}4\ \rho_0 \tag{12}$$

Exemplu. Densitatea oxigenului, în condiții normale, este 1,43 grame pe litru. De aici se calculează masa unui mol de oxigen:

$$M = 22{,}4 \times 1{,}43 = 32 \text{ g}$$

Masa moleculară a oxigenului fiind (aproximativ) 32, masa sa atomică va fi 16 (v. tabela p. 29).

Densitatea unei substanțe gazoase la temperatura și presiunea ambiantă, în special a gazelor greu condensabile (așa-numitele gaze permanente), se determină prin cîntărirea unui balon de sticlă, prevăzut cu un robinet și umplut cu gazul respectiv la presiune cunoscută. Se evacuează apoi balonul cu o pompă de vid și se cîntărește din nou balonul gol. În loc de a goli complet balonul, ceea ce este uneori greu de realizat, se cîntărește balonul umplut cu aer, oxigen sau un alt gaz, de densitate cunoscută (și la aceeași presiune ca în prima

cîntărire). Volumul balonului se află o dată pentru totdeauna cîntărindu-l plin cu apă, de temperatură cunoscută (densitatea apei, la diferite temperaturi, fiind foarte exact cunoscută).

Se utilizează baloane de sticlă subțire, cu volumul de aproximativ un litru. Cîntăririle trebuie să fie efectuate cu o exactitate de 0,1 mg sau chiar mai exact dacă folosim baloane mai mici (din lipsă de gaz). Pentru a elimina erorile datorite principiului lui Arhimede și altor cauze, așezăm pe al doilea taler al balanței un balon de volum egal cu cel ce conține gazul.

Se cunosc metode care permit măsurarea densităților vaporilor unor substanțe care la temperatura ambiantă sînt solide sau lichide, dar care la temperatură mai ridicată (ajungînd pînă la cîteva sute de grade) se transformă în vapori. Firește masele moleculare calculate din densitățile măsurate în acest mod sînt cu atît mai inexacte cu cît vaporii respectivi se abat mai mult de la legile gazelor. Totuși aceste măsurători ne sînt de mare folos, căci ne permit să decidem dacă masa unei substanțe este egală cu cea corespunzînd formulei uzuale sau este un multiplu al ei.

Din motive practice densitatea unui gaz se exprimă adesea comparativ cu densitatea aerului. Se numește *densitate relativă* a gazului (simbol d) raportul între densitatea lui și densitatea aerului uscat, la aceeași temperatură și presiune:

$$d = \frac{\rho}{\rho_{aer}} \tag{13}$$

Folosind relația (11) putem scrie:

$$d = \frac{M/V}{M_{aer}/V_{aer}} = \frac{M}{M_{aer}}$$

Volumele molare fiind identice în aceleași condiții de temperatură și presiune, V s-a simplificat cu V_{aer}.

Masa moleculară medie a aerului este 28,9; obținem deci:

$$d = \frac{M}{28{,}9} \tag{14}$$

Amestecuri de gaze. Presiune parțială. Cînd se amestecă două sau mai multe gaze, la presiune și temperatură constantă, volumul amestecului rezultat este egal cu suma volumelor gazelor dinainte de amestecare. Acest lucru permite exprimarea compoziției unui amestec de gaze în procente de volum. Astfel aerul este un amestec de 21 volume oxigen și 78 volume azot (și alte gaze în proporții foarte mici).

Fiecare gaz din amestec, dacă ar ocupa singur tot volumul disponibil, ar avea o anumită presiune (evident mai mică decît cea a amestecului), numită *presiune parțială*.

Suma presiunilor parțiale p_1, p_2, p_3... este egală cu presiunea totală p a amestecului de gaze:

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \tag{15}$$

Presiunea parțială, p_1, a unui gaz este proporțională cu presiunea totală și cu procentul de volum, x_1, al gazului din amestec:

$$p_1 = \frac{x_1}{100} \times p \tag{16}$$

Astfel în aer de 760 mm Hg presiunea parțială a oxigenului este:

$$p_{O_2} = \frac{21}{100} \times 760 = 159{,}6 \text{ mm Hg}$$

Calcule chimice. Chimia este o știință cantitativă. Aceasta înseamnă că un chimist trebuie să știe despre o reacție chimică mai mult decît simplul fapt că ea are loc; el trebuie să știe să calculeze cantitățile de substanțe care intră sau ies din reacția chimică. Aceste cantități pot fi exprimate în moli, grame, kilograme, litri, concentrații procentuale etc.

Calculele chimice se bazează pe generalizările cuprinse în legile chimiei și exprimate în parte, într-o formă simplă, în ecuațiile chimice. Am văzut la pagina 62 un exemplu simplu de astfel de calcul.

Cunoscînd relația dintre masă atomică și mol, putem citi în două feluri o ecuație chimică. Să considerăm de exemplu reacția de formare a apei din elemente:

$$2\ H_2 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O$$

Aceasta poate fi citită astfel: *a.* 2 molecule de hidrogen reacționează cu 1 moleculă de oxigen pentru a forma 2 molecule de apă, sau: *b.* 2 moli de hidrogen molecular reacționează cu 1 mol de oxigen molecular pentru a forma 2 moli de apă.

Transformînd în moli o cantitate cunoscută de substanță, putem calcula ușor cantitățile necunoscute de substanțe, exprimate tot în moli, implicate în această reacție. Dacă la reacție participă gaze, aceste cantități exprimate în moli, se pot transforma în unități de volum, folosind legile gazelor și știind că volumul molar este 22,4 litri, la 0°C și 1 atm.

Recomandări pentru calculul cantităților de substanțe care iau parte sau rezultă din reacții chimice:

a. Se scrie întîi ecuația chimică a reacției.

b. Se exprimă în moli cantitățile date de substanțe

c. Din aceste date se calculează, în moli, ținînd seama de coeficienții din ecuația chimică, cantitățile necunoscute de substanțe.

d. Valorile aflate se transformă în unitățile cerute (grame, kilograme, litri etc.).

Un exemplu: Cîți litri de oxigen de 0° și 1 atm se combină cu 6 grame de magneziu și cîte grame de oxid de magneziu rezultă din reacție?

a. $2\ Mg + O_2 = 2\ MgO$

b. Masa atomică a magneziului fiind 24 (v. tabela p. 29), 6 g de Mg reprezintă 6/24 = = 0,25 moli Mg.

c. Ecuația chimică ne arată că 2 moli de magneziu se combină cu 1 mol de oxigen pentru a da 2 moli de oxid de magneziu:

$$2 \text{ moli Mg} + 1 \text{ mol } O_2 = 2 \text{ moli MgO}$$

De aici conchidem: dacă 2 moli Mg se combină cu 1 mol O_2, 0,25 moli Mg se vor combina cu 0,25/2 = 0,125 moli O_2.

În mod asemănător se calculează că din reacție vor rezulta 0,25 moli MgO.

d. Știind că la 0° și 1 atm 1 mol de oxigen ocupă 22,4 litri, se poate face transformarea în litri:

$$0{,}125 \times 22{,}4 = 2{,}8 \text{ l } O_2 \text{ (necesar reacției)}$$

Un mol de oxid de magneziu fiind 24+16=40 g (v. tabela p. 29), se poate calcula cantitatea în grame :

$$0{,}25 \times 40 = 10 \text{ g MgO (rezultat din reacție)}$$

SCURT ISTORIC

Legile gazelor erau cunoscute încă din secolul al 17-lea și al 18-lea, dar importanța lor pentru chimie a fost recunoscută abia la începutul secolului al 19-lea,o dată cu descoperirea legii combinării gazelor în proporții de volume constante (de către Gay-Lussac, 1808). Legea aceasta a volumelor la combinarea gazelor a fost explicată, în 1811, de fizicianul Amedeo Avogadro, care trăia la Torino în Italia. Dalton, care după cum s-a arătat, a interpretat legile proporțiilor prin teoria atomică, nu admitea însă ideea că volume egale de gaze conțin un număr egal de molecule și nici pe aceea că moleculele elementelor gazoase obișnuite sînt compuse din doi atomi. Din această cauză, în prima jumătate a secolului al 19-lea, echivalenții chimici erau adesea confundați cu masele atomice (v.p. 62). Semnificația adevărată și marea importanță a legii lui Avogadro pentru determinarea maselor moleculare a fost recunoscută de chimistul italian Stanislao Cannizzaro, în anul 1858. Începînd din acest an s-a admis în toată lumea că masa atomică a oxigenului este 16 și prin urmare formula apei este H_2O (și nu HO cum se crezuse înainte, cînd se admitea că masa atomică a oxigenului este 8).

EXERCIȚII

1. Știind că un gaz la presiunea de 1 atmosferă ocupă un volum de 25 litri, să se calculeze volumul acestui gaz la 10 atmosfere.

2. Ce volum ocupă la 350° și 1 atm o cantitate de gaz care în condiții normale are un volum de 18 litri?

3. La ce temperatură un gaz își mărește volumul cu 20% față de volumul pe care îl are la 0°, presiunea rămînînd neschimbată?

4. Un m^3 de hidrogen, măsurat la 0° și 1 atm, este comprimat într-un vas cu capacitatea de 15 l; se încălzește apoi la 180°. Care va fi presiunea finală din vas?

5. Cîți moli de atomi de fer se găsesc în 1,4 g fer?

6. Cîți moli de atomi de oxigen se găsesc în 5 moli de oxigen molecular?

7. Cîți moli de atomi de hidrogen sînt conținuți în 0,5 moli de amoniac (NH_3)?

8. Știind că sarcina electrică a unui electron este de $1{,}602 \times 10^{-19}$ coulombi, să se calculeze sarcina unui mol de electroni.

(*Indicație*: se va folosi o valoare mai exactă a numărului lui Avogadro, $N = 6{,}023 \times 10^{23}$.)

9. Cîte grame reprezintă un mol din următorii compuși: fluorură de litiu (LiF), clorură de sodiu (NaCl), bromură de potasiu (KBr)?

10. Să se calculeze masa în grame a 6×10^{23} molecule de oxid de carbon (CO).

11. Într o lampă de radio, presiunea este de 0,000001 mm col. Hg. Să se calculeze cîte molecule de gaz se află într-un cm^3 din spațiul din interiorul lămpii.

12. Cunoscînd numărul lui Avogadro, $N = 6 \times 10^{23}$, și masele atomice relative (v. tabela p. 29), să se calculeze masele în grame ale atomilor de H, C și O, și ale moleculelor H_2O, NH_3 și CH_4.

13. Se consideră o cutie închisă, avînd un volum de 10 cm^3. Se cere:

a. Ce presiune ar domni în cutie, la 0°C, dacă aceasta ar conține o sută de miliarde de molecule de oxigen?

b. Dar dacă ar conține același număr de molecule de hidrogen?

c. Ce volum ar trebui să aibă cutia, în cele două cazuri, pentru ca cele două cantități de gaz să se găsească la o presiune de 1 atmosferă, la 0°C?

14. Cîte grame de clor gazos (Cl_2) trebuie dizolvate în 50 grame de apă pentru a obține o soluție care să conțină de o mie de ori mai multe molecule de apă decît molecule de clor?

(*Indicație*: se neglijează, în calcule, reacția clorului cu apa.)

15. Un litru dintr-un gaz cîntărește, la 0° și 1 atm, 1,25 grame. Care este masa moleculară a gazului?

(*Indicație*: se determină care este masa a 22,4 litri.)

16. Ce densitate, exprimată în g/l, la 0° și 1 atm și ce densitate relativă față de aer are un gaz cu masa moleculară 16?

17. Ce densitate, exprimată în g/l, are la 0° hidrogenul comprimat la 200 atm, considerînd că abaterile de la legile gazelor sînt neglijabile?

(*Indicație*: se calculează volumul molar la 200 atm.)

18. Să se calculeze densitatea în g/l, la 0° și 1 atm, și densitatea relativă față de aer a metanului (CH_4), amoniacului (NH_3) și acidului clorhidric gazos (HCl).

19. *a.* Scrieți ecuția chimică a reacției de formare a amoniacului (NH_3) din hidrogen (H_2) și azot (N_2).

b. Cîți moli de hidrogen se consumă pentru a obține 0,06 moli de amoniac ?

20. Cîți moli de oxigen (O_2) sînt necesari pentru arderea a 5 moli de oxid de carbon (CO) la bioxid de carbon (CO_2)?

21. Cîte molecule de hidrogen (H_2) și cîte de clor (Cl_2) reacționează pentru a da un mol de acid clorhidric (HCl)?

22. Hidrazina, o substanţă cu formula N_2H_4, este folosită drept combustibil de rachetă. Prin arderea ei cu apă oxigenată (H_2O_2), în motoarele rachetelor, se formează azot şi apă.

a. Scrieţi ecuaţia acestei reacţii chimice.

b. Cu cîte kilograme de apă oxigenată trebuie amestecat 1 kg de hidrazină pentru ca amîndouă substanţele să reacţioneze în întregime?

23. Să se calculeze în procente conţinutul de cupru al clorurii cuproase (CuCl) şi al clorurii cuprice ($CuCl_2$).

(*Indicaţie*: calculul se face pe baza unei cantităţi de un mol.)

24. Ştiind că în metan carbonul este combinat covalent cu hidrogenul în raportul 3 : 1 în greutate şi că un mol de metan reprezintă 16 g, să se deducă formula metanului.

CAPITOLUL VIII

IONI. ELECTROLIZĂ. STRUCTURA CRISTALELOR

Despre substanţe ionice şi despre ioni. După cum s-a arătat mai sus, există două tipuri principale de legături chimice: *covalenţe* şi *electrovalenţe*. Covalenţele sînt acele legături chimice care unesc atomii între ei în molecule. Substanţele compuse din molecule se numesc de aceea *substanţe covalente*.

Există un al doilea tip de substanţe, compuse din particule purtînd sarcini electrice de semn contrar, atrăgîndu-se reciproc prin forţe de atracţie electrostatice. Asemenea particule se numesc *ioni*, iar substanţele compuse din ioni poartă numele de *substanţe ionice*. Substanţele ionice sînt compuse din ioni pozitivi şi din ioni negativi, aflaţi într-un astfel de raport încît numărul sarcinilor să se compenseze. De aceea substanţele ionice sînt electroneutre.

Ionii sînt de două feluri. Unii ioni, compuşi dintr-un singur atom (ionii monoatomici), iau naştere din atomi, fie prin cedare de electroni, fie prin acceptare de electroni. Atomii care au pierdut electroni devin *ioni pozitivi*, cei care au încorporat electroni devin *ioni negativi*. Ionii proveniţi din atomii elementelor grupelor principale au un înveliş electronic de gaz rar; în general au un înveliş exterior de opt electroni, un octet complet. Se cunosc şi ioni compuşi din mai mulţi atomi (ioni poliatomici sau ioni complecşi). Ionii poliatomici sînt deci nişte molecule purtînd sarcini electrice, pozitive sau negative. În interiorul ionilor poliatomici, atomii sînt uniţi prin covalenţe.

Cunoştinţele noastre despre ioni provin mai ales din studiul substanţelor ionice în stare lichidă şi anume în soluţie sau în topituri, precum şi din studiul cristalelor substanţelor ionice (cristale ionice).

Electroliza. Cuvîntul *electroliză* înseamnă separare, descompunere prin electricitate. Pot fi descompuse prin electricitate, adică supuse electrolizei, numai substanţele compuse din ioni. Acestea poartă şi numele de *electroliţi*. Electroliţii suferă electroliză numai în condiţii în care ionii sînt liberi să se mişte, adică în substanţe în stare lichidă (topite) sau în soluţie, în dizolvanţi potriviţi.

În stare solidă, cristalizată, sau în stare gazoasă, substanţele ionice nu pot fi electrolizate. În stare solidă, ionii ocupă poziţii fixe în cristal, după cum vom vedea mai departe. În stare gazoasă ionii de semn contrar sînt asociaţi cîte doi, patru sau mai mulţi. Clorura de sodiu, la temperatură

foarte ridicată, formează vapori compuși din *perechi de ioni*, Na^+Cl^- (ce nu trebuie confundate cu molecule, căci nu conțin covalențe).

Un aparat de electroliză se compune din următoarele părți principale: 1. o *sursă de curent electric* (pilă, acumulator sau dinam), posedînd un pol

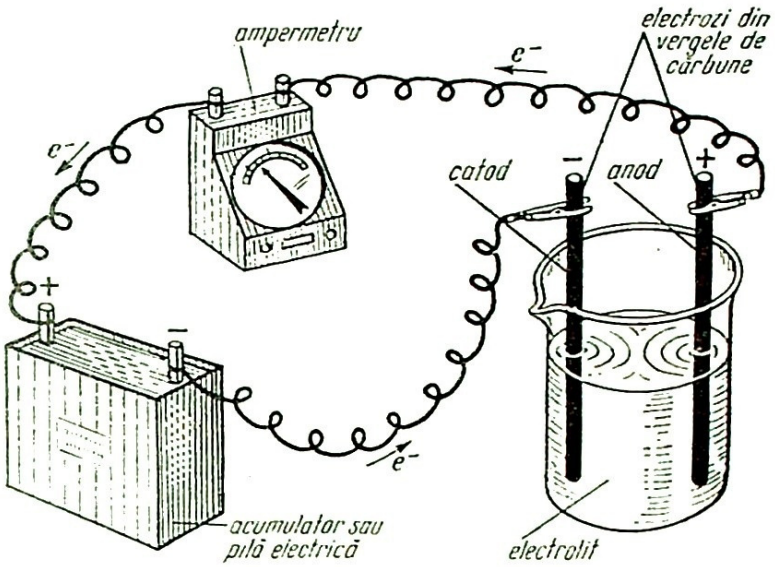


Fig. 22. Aparat de electroliză.

negativ și un pol pozitiv. Sursa de curent poate fi asemuită cu o pompă aspiratoare-respingătoare de electroni. Ea trimite pe la polul negativ electroni într-un circuit exterior și primește simultan un număr egal de electroni pe la polul pozitiv; 2. *electrolitul* sau lichidul supus electrolizei, conținut într-un vas de formă adecvată; 3. doi *electrozi* construiți dintr-un material bun conducător de electricitate (un metal sau cărbune de electrozi), muiați în electrolit. Unul din electrozi, numit *catod*, este legat printr-un conductor electric (o sîrmă, de obicei de cupru) de polul negativ, iar celălalt electrod, numit *anod*, este legat în mod similar de polul pozitiv al sursei de curent.

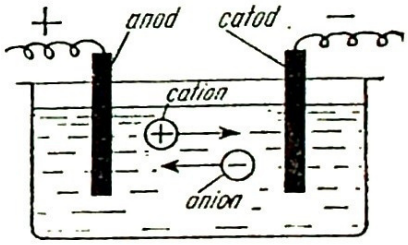


Fig. 23. Transportul curentului electric printr-un electrolit.

Este util să se monteze în circuitul electric și un ampermetru pentru a măsura intensitatea (în amperi) a curentului folosit în electroliză. Pentru unele scopuri este de asemenea necesar să se cunoască diferența de potențial, în volți, aplicată la electrozi. În figura 22 este redată schema generală a unui aparat de electroliză.

Electroliții, ca și metalele, permit trecerea curentului electric, sînt *conductori* electrici. Mecanismul conducerii curentului electric este însă diferit. Prin metale trec numai electroni. Metalul nu suferă prin aceasta nici o modificare chimică. Electricitatea este transportată prin electroliți de către ioni (fig. 23). Ionii pozitivi se mișcă înspre electrodul negativ (catod)

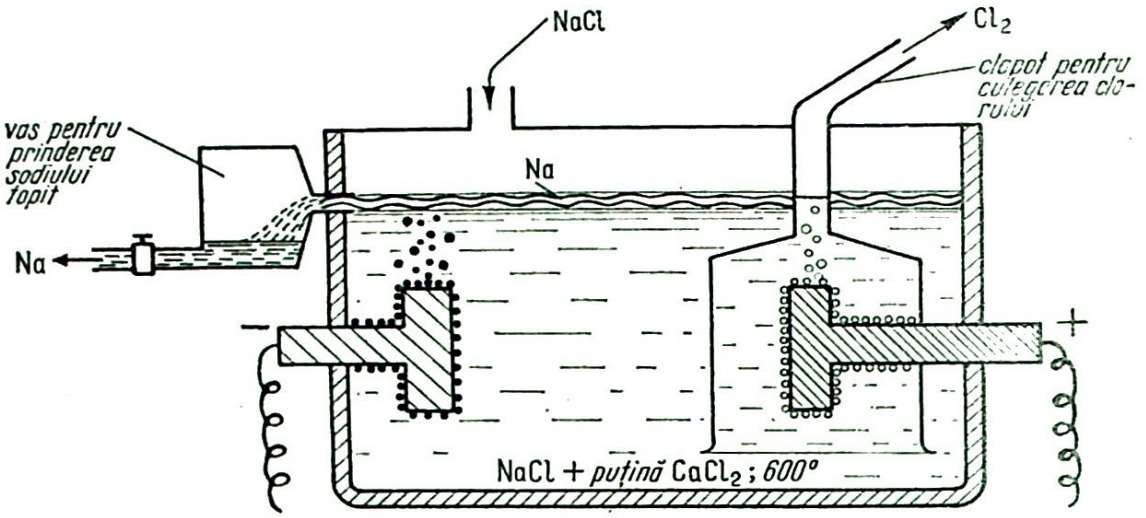


Fig. 24. Schema unui aparat industrial pentru electroliza clorurii de sodiu topite.

de care sînt atraşi; de aceea ionii pozitivi sînt numiţi *cationi*. Ionii negativi se mişcă spre electrodul pozitiv (anod) şi se numesc de aceea *anioni*. Transportul electricităţii prin electroliţi este deci însoţit de un transport de substanţe (ioni) avînd loc în două sensuri opuse. Cînd vin în contact cu catodul, cationii primesc de la acesta electroni; cînd vin în contact cu anodul, anionii cedează acestuia electroni. La electrozi se produc transformări chimice ale ionilor în alte substanţe, au loc reacţii chimice.

1. *Electroliza clorurii de sodiu topite.* Punctul de topire al clorurii de sodiu pure este 801°, dar prin adăugare de clorură de calciu se obţine un amestec care se topeşte pe la 600°. Acesta serveşte drept electrolit. Catodul este de fer, iar anodul de cărbune. Reacţia se foloseşte pentru obţinerea sodiului metalic, fireşte alături de clor. Sodiul metalic, mai uşor decît electrolitul, se adună în stare topită (p.t. 98°) deasupra acestuia şi curge din aparat. Clorul, care este un gaz, se evacuează pe la partea superioară (fig. 24). Aparatul se alimentează continuu cu clorură de sodiu.

Clorura de sodiu topită este compusă din ioni de sodiu şi ioni de clor. Reacţiile care se petrec în cursul electrolizei sînt următoarele:

$$\textit{la catod:}\quad Na^+ + e^- \longrightarrow Na$$

$$\textit{la anod:}\quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^- \longrightarrow e^- + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Se formează deci atomi de sodiu (sodiu metalic) şi atomi de clor. Aceştia din urmă nu pot exista în stare liberă, ci se unesc cîte doi formînd molecule de clor:

$$2\ :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:$$

Ecuația chimică totală a electrolizei clorurii de sodiu se obține însumînd aceste ecuații ale reacțiilor parțiale:

$$2\,Na^+ 2Cl^- \xrightarrow{\text{electroliză}} 2\,Na + Cl_2$$

2. *Electroliza clorurii de cupru în soluție apoasă.* Clorura de cupru (mai exact clorura cuprică) este o substanță verde, ușor solubilă în apă, cu formula $CuCl_2$. Folosim pentru electroliză un aparat similar celui din fig. 22, cu diferența că anodul este amenajat pentru culegerea unui gaz, ca în fig. 19 (p. 59). Electrozii sînt de platină sau de cărbune. La catod se depune cupru metalic, la anod se degajă clor:

$$\text{la catod: } Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$
$$\text{la anod: } 2\,Cl^- \longrightarrow 2\,e^- + 2\,Cl$$
$$2\,Cl \longrightarrow Cl_2$$

$$\text{sumă: } Cu^{2+} + 2\,Cl^- \xrightarrow{\text{electroliză}} Cu + Cl_2$$

Soluțiile apoase ale substanțelor ionice conduc deci curentul electric și suferă electroliză la fel ca substanțele ionice pure, în stare topită. În aparență, apa nu ia parte la reacție. În realitate ea joacă un rol important, după cum vom vedea mai tîrziu. Alți solvenți nu dizolvă electroliții sau chiar cînd îi dizolvă, soluțiile obținute nu conduc sau conduc rău curentul electric.

După cum se vede, din exemplele de mai sus, ecuațiile chimice se pot aduna (sau scădea) la fel ca cele algebrice, reducîndu-se termenii care apar în ambii membri ai ecuației. Suma algebrică a sarcinilor pozitive și negative este constantă în ambii membri ai ecuației chimice.

3. *Electroliza clorurii de sodiu în soluție apoasă.* Folosim un aparat de electroliză ca acela din figura 19. Ionii de clor se mișcă spre anod, iar ionii de sodiu spre catod. La anod se petrec aceleași reacții ca la electroliza clorurii de cupru; se degajă clor. La catod se petrece o reacție diferită, mai complicată, pe care o vom studia mai tîrziu; se degajă hidrogen. În soluție rămîne hidroxid de sodiu.

4. *Electroliza azotatului de argint în soluție apoasă.* Azotatul de argint este o substanță incoloră, cristalizată, solubilă în apă, cu formula $AgNO_3$. Ea este compusă din ioni de argint, Ag^+, și din ioni de azotat, NO_3^-. Transportul curentului se face prin acești ioni. La catod se depune argint metalic:

$$\text{la catod: } Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

La anod se petrece o reacție mai complicată; se degajă oxigen. În soluție rămîne acid azotic, HNO_3.

Sulfatul de cupru, $CuSO_4$, este o substanță cristalizată, albastră. Soluția apoasă, supusă electrolizei într-un aparat ca acela din fig. 19, suferă transformări asemănătoare celor descrise la electroliza azotatului de argint.

$$\text{la catod: } Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$$

La anod se degajă oxigen, iar în soluție rămîne acid sulfuric, H_2SO_4. Ionii de azotat, NO_3^- și de sulfat, SO_4^{2-}, sînt compuși din atomi de azot, respectiv de sulf și atomi de oxigen, legați între ei prin covalențe obișnuite. Acești *ioni poliatomici* sau *ioni complecși* sînt deci niște molecule purtînd sarcini electrice negative (anioni complecși). Se cunosc și cationi complecși (de exemplu ionul de amoniu, NH_4^+).

5. *Dizolvarea anozilor metalici.* Dacă în electroliza azotatului de argint, descrisă mai sus, folosim un anod de argint (catodul fiind compus din orice metal ce nu reacționează cu apa sau din cărbune), la catod se petrece aceeași reacție ca mai sus; se descarcă cationi de argint și se depune argint metalic:

$$\textit{la catod}: \quad Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

La anod se petrece reacția inversă: argintul metalic pierde electroni și se dizolvă ca ion de argint:

$$\textit{la anod}: \quad Ag \longrightarrow Ag^+ + e^-$$

Întreg procesul constă deci dintr-un transport de metal, de la anod la catod. Electrolitul, compus dintr-o soluție de $AgNO_3$, nu își schimbă compoziția, nici concentrația (atîta timp cît mai rămîne argint metalic la anod).

Printr-o electroliză de acest fel se obține industrial cupru foarte pur, numit *cupru electrolitic*, folosit în mari cantități pentru fabricarea conductorilor electrici. Într-o baie de sulfat de cupru se suspendă anozi de cupru impur și catozi făcuți din tablă subțire de cupru pur. În cursul electrolizei anodul se dizolvă, iar pe catod se depune cupru pur:

$$\textit{la anod}: \quad Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$$

$$\textit{la catod}: \quad Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$$

Impuritățile se adună ca un noroi, pe fundul băii.

Legea echivalenților în electroliză. *Cantitățile de substanțe depuse sau dizolvate la electrozi, în cursul unei electrolize, sînt proporționale*: a. *cu cantitatea de electricitate trecută* și b. *cu echivalenții chimici ai substanțelor* (*legea lui Faraday*).

Experiențe numeroase au arătat că o cantitate de electricitate de 96 500 coulombi depune sau dizolvă un echivalent dintr-un element (v. p. 61). Așa de exemplu, în electroliza nr. 1 de mai sus, la trecerea a 96 500 coulombi se formează:

la catod: 1 echivalent de sodiu = 23/1 = 23 g Na
la anod: 1 echivalent de clor = 35,5/1 = 35,5 g Cl_2

În electroliza nr. 2 de mai sus, trecerea a 96 500 coulombi depune:

la catod: 64/2 = 32 g Cu
la anod: 35,5/1 = 35,5 g Cl_2

La electroliza apei (descrisă la p. 59) se formează, la trecerea a 96 500 coulombi:

la catod: $1/1 = 1$ g H_2
la anod: $16/2 = 8$ g O_2 etc.

EXPERIENȚĂ. Legea echivalenților în electroliză a fost stabilită experimental, prin efectuarea mai multor electrolize cu aceeași cantitate de electricitate. (Unitatea de cantitate

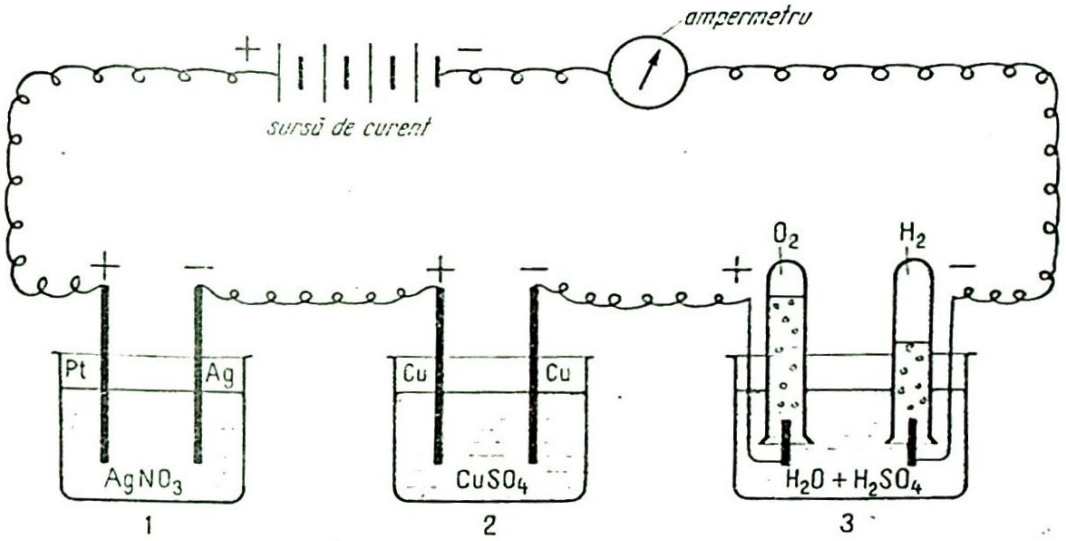


Fig. 25. Verificarea legii echivalenților în electroliză. În vasul 1 se depune argint la catod; în vasul 2 se dizolvă cuprul la anod și se depune o cantitate egală de cupru la catod; în vasul 3 se degajă oxigen la anod și hidrogen la catod.

de electricitate sau de sarcină electrică este, după cum se știe, 1 coulomb, egal cu cantitatea de electricitate transportată de un curent de un amper în timp de o secundă. Deci: 1 coulomb = 1 amper × 1 secundă.)

Pentru a fi siguri că trecem aceeași cantitate de electricitate prin diferitele aparate de electroliză pe care experimentăm, legăm în serie electrozii vaselor de electroliză, așa cum se arată schematic în fig. 25. Trecem curentul un oarecare timp, exact măsurat, și notăm intensitatea curentului marcată de ampermetru. Aflăm astfel numărul de coulombi consumați în cele trei electrolize. Determinăm prin cîntărire (sau prin măsurarea volumului și calcul la gaze) cantitățile de substanțe liberate (sau dizolvate) la electrozi. Împărțim valorile aflate, exprimate în grame, la numărul de coulombi măsurat. Constatăm astfel că un coulomb depune, la diferiții electrozi reprezentați în fig. 25, următoarele cantități de substanță:

1,1180 mg Ag 0,32935 mg Cu 0,010446 mg H_2 etc.

Se numește *echivalent electrochimic* cantitatea în miligrame dintr-un element (sau, în general, dintr-o substanță) depusă sau dizolvată, la un electrod, de un coulomb.

Echivalenții electrochimici sînt firește proporționali cu echivalenții chimici. Factorul de proporționalitate este 96 500. Dacă exprimăm echivalenții electrochimici în grame vom avea, de exemplu:

Ag: $0{,}001118 \times 96\,500 = 107{,}88$*
Cu: $0{,}00032935 \times 96\,500 = 31{,}77$
H: $0{,}000010446 \times 96\,500 = 1{,}008$

* Aceste valori ale echivalenților corespund maselor atomice exacte, care, după cum s-a arătat la pagina 30, nu sînt numere întregi.

Invers, pe baza echivalenților electrochimici putem măsura cantități mici de electricitate. Pentru aceasta servesc mici aparate de electroliză, cu electrozi de platină și o soluție de azotat de argint drept electrolit, numite coulometre. Coulometrul se leagă în serie cu aparatul în care are loc fenomenul studiat și prin care trece cantitatea de electricitate care trebuie măsurată. Se determină cantitatea de argint depusă, prin cîntărirea catodului înainte și după experiență. Știind că la trecerea unui coulomb se depun 1,1180 mg argint, se poate calcula cantitatea de electricitate.

Semnificația fizică a legii echivalenților în electroliză. Cînd un cation mono-electrovalent se descarcă la catod, el primește de la acesta un electron; cînd un anion mono-electrovalent se descarcă la anod el cedează acestuia un electron.

Un echivalent dintr-un element monovalent (egal cu un mol de element monovalent, v.p. 61 și 71), depus sau dizolvat prin electroliză, conține $N = 6 \times 10^{23}$ atomi (N fiind numărul lui Avogadro, v. p. 71). Acești atomi provin, firește, din 6×10^{23} ioni monovalenți, care au pierdut sau au cîștigat cîte un electron, la trecerea unei cantități de electricitate de 96 500 coulombi. Un echivalent dintr-un element bivalent (egal cu jumătate dintr-un mol de element bivalent, v.p. 61), depus sau dizolvat prin electroliză, conține $N/2$ atomi. Aceștia provin din $N/2$ ioni bivalenți, care au pierdut sau au cîștigat cîte doi electroni; în total deci, pentru depunerea sau dizolvarea echivalentului chimic, ionii au pierdut sau au cîștigat N electroni. (Se poate face un raționament asemănător în cazul ionilor care au mai mult de două sarcini electrice.)

Cantitatea de electricitate de 96 500 coulombi reprezintă deci sarcina electrică negativă a unui mol de electroni (N electroni). Cantitatea de electricitate de 96 500 coulombi se numește un *faraday* și se notează cu F.

De aici rezultă că:

$$N = F/e$$

Cum F și e pot fi măsurați exact (sarcina electrică a unui electron este $e = 1{,}602 \times 10^{19}$ coulombi), din aceste două mărimi se poate calcula N. Aceasta este una din căile prin care a fost determinat numărul lui Avogadro, N.

Studiul electrolizei confirmă deci că electronii sînt particule elementare purtînd o sarcină electrică negativă și că electronii sînt componente normale nelipsite ale atomilor. Prin pierdere sau acceptare de electroni, unii atomi sau molecule dobîndesc sarcini electrice, devenind astfel ioni (mono-atomici, respectiv poli-atomici sau ioni complecși).

Cristale ionice. În stare solidă, substanțele ionice sînt cristalizate. Cristalele substanțelor ionice sînt construite din ioni așezați regulat, la distanțe egale, sub forma unor rețele spațiale.

În figura 26 este reprezentată o mică parte dintr-un cristal de clorură de sodiu. Trebuie să ne imaginăm cristalul prelungit în toate direcțiile în mod similar. După cum se vede, ionii Na^+ și ionii Cl^- ocupă alternativ colțurile unor cuburi. Fiecare ion Cl^- este înconjurat de șase ioni Na^+. La fel, fie-

care ion Na^+ este înconjurat de șase ioni Cl^-. Figura 27 reprezintă același cristal de clorură de sodiu, dar ionii nu sînt indicați numai prin puncte, ci sînt desenați ca sfere care se ating, iar raportul razelor corespunde celui

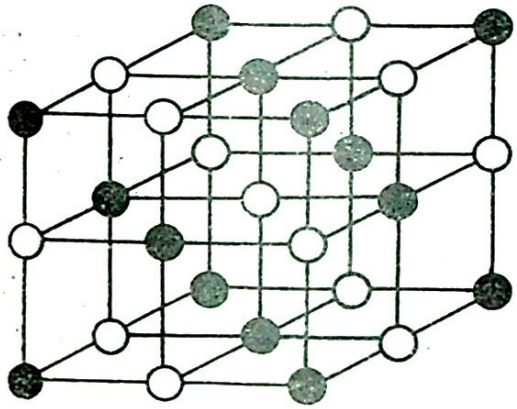


Fig. 26. Structura cristalului de clorură de sodiu. Sferele negre reprezintă ioni Na^+ și sferele albe ioni Cl^-

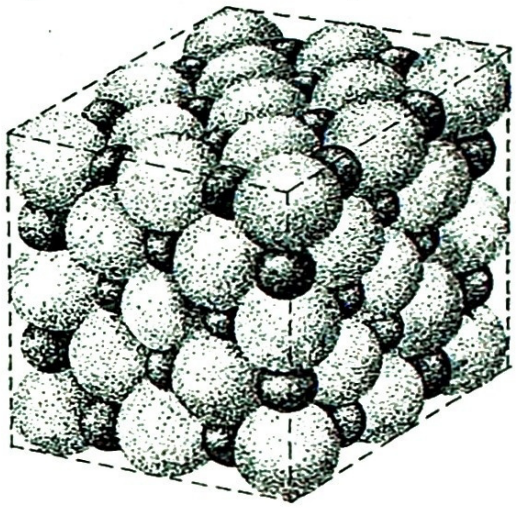


Fig. 27. Structura cristalului de clorură de sodiu. Sferele mici reprezintă ioni Na^+ și sferele mari ioni Cl^-

real. După cum se vede, ionii Cl^- au raze considerabil mai mari, aproape duble, ca ale ionilor Na^+.

În orice compus ionic, deci și în cristalele ionice, suma sarcinilor pozitive este egală cu a sarcinilor negative. De aceea acești compuși sînt electroneutri. Așa se explică compoziția constantă a clorurii de sodiu, NaCl. O asemenea formulă nu spune însă altceva decît că raportul Na: Cl este 1:1.

În cristalul de clorură de sodiu fiecare ion Na^+ sau Cl^+ este înconjurat de 6 ioni de semn contrar. Numărul acesta 6 este numit *număr de coordinație*. Vom vedea că în alți compuși unii atomi pot avea numere de coordinație 4, 3, 2 și 8 sau 12. Numerele de coordinație 5 și 7 apar foarte rar. Noțiunea de număr de coordinație este de natură pur geometrică. El nu ne spune nimic despre natura legăturilor dintre atomi.

Construcția aceasta a cristalului se explică astfel: fiecare ion exercită în jurul său în mod uniform o atracție electrostatică asupra ionilor cu sarcini de semn contrar. În consecință, fiecare ion se înconjoară de cît mai mulți ioni de semn contrar. Raportul dintre razele ionilor Cl^- și Na^+ fiind 2:1, aranjarea cea mai compactă, adică aceea în care spațiul este cel mai bine umplut cu ioni, este cea în care fiecare ion este înconjurat de 6 ioni de semn contrar, ca în fig. 27. Structuri similare cu a clorurii de sodiu întîlnim și în fluorurile, bromurile și iodurile celorlalte metale alcaline (afară de ale cesiului) precum și în alte combinații de tipul A_1B_1, de ex. în combinații dintre ioni bivalenți ca Mg^{2+} O^{2-}, Ca^{2+} S^{2-} și Pb^{2+} S^{2-}. Alte cristale ionice au așezări diferite ale ionilor, impuse de faptul că raportul dintre razele ionilor este aici un altul. În alte cristale ionice, de ex. în combinații A_1B_2 cum este fluorura de calciu, CaF_2, structura cristalelor este mai complicată, dar perfect ordonată.

Alte tipuri de cristale. În cristalul de clorură de sodiu și în cristalele altor substanțe similare, atît anionul cît și cationul sînt ioni monoatomici. Ionii formați din mai mulți atomi, ionii complecși, cum sînt ionul de azotat,

NO_3^- şi ionul de sulfat, SO_4^{2-}, formează de asemenea cristale ionice cu diferiţi cationi, de ex. în azotatul de potasiu, $K^+NO_3^-$, sau în sulfatul de sodiu, $2Na^+ SO_4^{2-}$. Aceste cristale sînt construite, ca şi acelea de clorură de sodiu, din ioni cu sarcini de semn contrar, reuniţi în cristal prin forţe de atracţie electrostatică. În aceste cristale, ionii complecşi, ca NO_3^- sau SO_4^{2-}, sînt unităţi distincte în care atomii sînt legaţi prin covalenţe. Distanţa dintre atomii legaţi covalent este considerabil mai scurtă decît între atomii uniţi prin electrovalenţe.

Am cunoscut, în capitolul precedent, o serie de combinaţii compuse din molecule. Am întîlnit o serie de molecule compuse din doi atomi, ca H_2, Cl_2, O_2, N_2, HCl, din trei atomi, ca H_2O, din patru atomi, ca NH_3 etc. În aceste molecule atomii sînt legaţi covalent. Cristalele acestor combinaţii sînt construite din molecule legate între ele prin *forţe de atracţie moleculare* şi se numesc *cristale moleculare*. Forţele de atracţie între molecule sînt slabe în comparaţie cu forţele de atracţie electrostatică dintre ioni sau cu forţele covalente. De aceea substanţele covalente au puncte de topire şi de fierbere scăzute, în timp ce substanţele ionice au puncte de topire şi fierbere ridicate. Ca exemple menţionăm acidul clorhidric şi clorura de sodiu:

HCl	NaCl
p.t. — 115°; p.f. — 85°	p.t. 801°; p.f. 1440°

Un al treilea tip de legătură ce apare în cristale este *legătura metalică*. Vom vedea mai tîrziu că aceasta este diferită prin natura ei atît de electrovalenţă cît şi de covalenţă. Ea determină proprietăţile speciale ale metalelor, diferite de ale celorlalte substanţe.

Trebuie să menţionăm că există unele cristale în care toţi atomii sînt legaţi prin covalenţe. Acestea conţin *reţele atomice covalente*. Cristalele de acest fel se întîlnesc relativ rar; ca exemplu menţionăm cristalele elementului carbon şi ale fosforului negru.

SCURT ISTORIC

Existenţa ionilor a fost prevăzută de învăţatul englez Faraday, pe la 1830, pentru a explica transportul electricităţii prin soluţiile electroliţilor. Cuvîntul grecesc *ion*, introdus de Faraday în limbajul ştiinţific, înseamnă călător.

În anul 1887 suedezul Svante Arrhenius a reluat această idee într-o formă nouă, numită *teoria disociaţiei electrolitice*. Arrhenius admitea că toate substanţele sînt formate din molecule, care se desfac în ioni, disociază electrolitic, abia la dizolvare în apă, de exemplu:

$$NaCl \longrightarrow Na^+ + Cl^-$$

Am văzut mai sus că această teorie este greşită. Există unele substanţe covalente care într-adevăr se transformă în ioni la dizolvare în apă, dar de obicei nu este vorba de o disociaţie, ci de o reacţie cu solventul, de ex. cu apa. Astfel de substanţe sînt acidul clorhidric, HCl, şi mulţi alţi acizi.

Cercetarea structurii cristalelor a fost iniţiată de germanul von Laue, în 1912, şi continuată în anii următori de englezii W.H. şi W.L. Bragg, tatăl şi fiul. Cei doi Bragg şi elevii lor au determinat structurile unui mare număr de cristale, între altele au desluşit structurile foarte

complicate ale silicaților naturali și ale substanțelor organice. Fizicianul olandez Peter Debye a dovedit cel dintîi, în 1918, că sărurile, cum sînt fluorura și clorura de sodiu, sînt compuse din ioni și în stare solidă cristalizată, în timp ce în diamant și în grafit (cristalele elementului carbon) atomii sînt legați prin covalențe.

Structura elementelor. Am definit mai sus (p. 26) un element ca o substanță compusă din atomi care posedă aceeași sarcină pozitivă nucleară. Această definiție, deși corectă, este incompletă.

Să considerăm de ex. hidrogenul elementar. În capitolele precedente am întîlnit două tipuri de particule de substanțe care au deopotrivă dreptul la numele de hidrogen. Astfel, în diferite condiții pot exista *atomi liberi de hidrogen*, H·. Aceștia sînt foarte nestabili și au de aceea o viață scurtă. Ei se unesc cîte doi dînd *molecule de hidrogen*, H_2. Hidrogenul elementar ne este deci cunoscut în două forme diferite. De obicei însă, prin hidrogen elementar înțelegem hidrogen în formă de molecule H_2.

În general, cînd vorbim despre un element, ne referim la acea formă a elementului care este *stabilă* la temperatura și presiunea ambiantă.

Cea mai simplă structură o au elementele din grupa gazelor rare: heliul și elementele din grupa VIII (neonul, argonul, kriptonul, xenonul și radonul). Acestea sînt compuse din *atomi individuali*. În aceste elemente forțele moleculare de atracție dintre atomi sînt slabe; gazele rare au puncte de topire și de fierbere foarte scăzute.

O altă categorie este cea a elementelor constituite din *molecule*. Formează *molecule biatomice* hidrogenul (H_2), oxigenul (O_2), azotul (N_2), cei cinci halogeni (elementele din grupa VII, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, At_2). Alte două elemente formează molecule mai mari: fosforul (P_4) și sulful (S_8). Acestea din urmă formează cristale moleculare.

O a treia categorie cuprinde elementele solide la temperatura și presiunea ambiantă și care formează *rețele cristaline atomice covalente*. Cele cîteva elemente care formează structuri de acest fel sînt tipărite în tabelă (fig. 28) pe fondul haşurat cu linii orizontale. Vom cunoaște cîteva din structurile

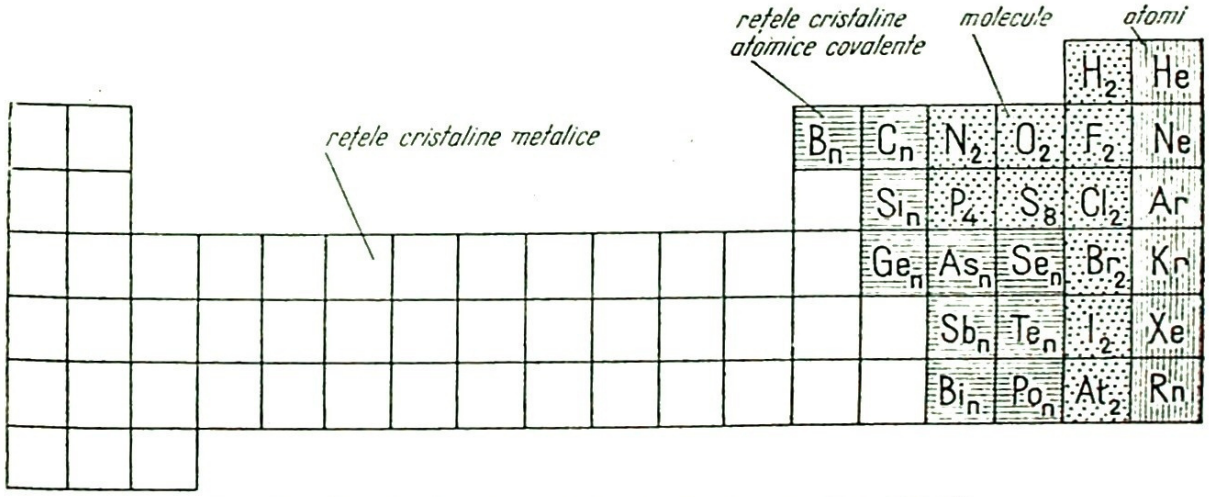


Fig. 28. Structurile elementelor în forma cea mai stabilă.

acestor elemente o dată cu descrierea lor. Restul elementelor din sistemul periodic formează rețele de atomi uniți prin *legături metalice* (rețele cristaline metalice).

Trebuie să mai menționăm că unele elemente apar în mai multe forme moleculare sau cristaline, numite *forme alotropice*. Astfel fosforul, în afară de forma moleculară, P_4, numită fosfor alb, apare și într-o formă de rețea de atomi, P_n, numită fosfor negru, construită dintr-un număr mare de atomi legați covalent. Invers, arsenul poate fi obținut în formă moleculară, As_4, foarte nestabilă. Vom cunoaște forme alotropice și ale altor elemente, de ex. la oxigen și sulf, cu ocazia descrierii acestor elemente.

Elementele monoatomice și cele compuse din molecule biatomice sînt gazoase (H_2, N_2, O_2, F_2 și Cl_2), lichide (Br_2) sau solide (I_2, At_2) la temperatura și presiunea obișnuită. Cele cu molecule mai mari (P_4, S_8) și cele ce formează rețele cristaline atomice covalente sînt solide.

EXERCIȚII

1. Prin ce diferă ionii F^- și Na^+ de atomul de Ne?

2. Care este cantitatea de argint depusă de un curent de 3,5 amperi în timp de 4 ore?

(*Indicație*: se folosește constanta Faraday.)

3. Se electrolizează apă (căreia i s-a adăugat puțin acid sulfuric pentru a o face bună conducătoare de electricitate) cu un curent de 35 amperi timp de 80 minute. Cîte grame de gaz se degajă la anod?

4. Cu ce intensitate de curent trebuie să se lucreze pentru a descompune electrolitic 1 kg apă pe oră?

5. Două vase de electroliză sînt legate în serie. La catodul unuia dintre ele se depun 10 g argint, iar la catodul celuilalt, 2,731 g dintr-un metal bivalent. Să se afle masa atomică a metalului necunoscut.

6. Considerînd că un electron este de aproximativ 1850 de ori mai ușor decît un proton, să se calculeze care este masa tuturor electronilor dintr-un kilogram de argint.

(*Indicație*: se ține seama de numărul atomic al argintului, v. tabela de la pagina 29.)

7. Care este echivalentul electrochimic al unui metal bivalent cu masa atomică 59?

8. Ce număr de ioni de calciu și de clor conține un mol de clorură de calciu ($CaCl_2$)?

9. În cît timp se poate produce, prin electroliza apei acidulată cu puțin acid sulfuric, hidrogenul necesar pentru a umple, la 1 atm și 25°, un balon de 1 000 m^3, dacă se folosește un curent cu intensitatea de 10 000 amperi?

10. În ce mod se deosebesc, din punct de vedere al învelișului de electroni, atomii de iod dintr-un cristal de iod și dintr-un cristal de iodură de potasiu?

11. Ce elemente sînt compuse din molecule biatomice? Ce elemente cunoașteți, compuse din molecule poliatomice?

CAPITOLUL IX

OBȚINEREA ELEMENTELOR. HIDROGENUL

Elementele în natură. Dintre cele 104 elemente cunoscute, 90 au fost găsite în natură, iar 14 au fost obținute artificial, prin reacții nucleare.

Elementul cel mai răspîndit în univers este hidrogenul, după cum ne arată studiul luminii și al undelor de radio primite de la stele.

Chimistul poate studia și folosi pentru scopuri practice numai elementele care se găsesc în stratul gazos ce înconjoară pămîntul (atmosfera), în mări și oceane (hidrosfera) și în scoarța pămîntului (litosfera) pînă la o adîncime de circa 3 km. Pe baza a numeroase analize și calcule s-a găsit că elementul cel mai răspîndit în straturile exterioare ale globului pămîntesc este oxigenul (circa 50% în greutate), după care urmează siliciul (25%), aluminiul (7%) și fierul (5%). Celelalte circa 85 elemente, din straturile exterioare ale planetei noastre, participă împreună numai în proporție de 13% la construcția acestora. Hidrogenul apare în aceste straturi în proporție de numai 0,9%. Carbonul, azotul, sulful și fosforul, importante prin faptul că sînt, alături de oxigen și hidrogen, elementele principale ale materiei din plante și animale, apar numai în proporțiile: C 0,09%, N 0,03%, S 0,08% și P 0,12%.

Miezul planetei noastre conține elemente cu densitate mare, probabil în majoritate fier.

Metode generale pentru obținerea elementelor. Unele elemente se găsesc în stare liberă (necombinate), în natură. Printre acestea se numără oxigenul, azotul și gazele rare din aer, unele metale, cum sînt platina și cîteva elemente vecine cu platina în sistemul periodic, apoi aurul și, foarte rar, carbonul (sub formă de diamant sau de grafit). Majoritatea elementelor se găsesc, în natură, sub formă de combinații cu alte elemente.

Sînt patru metode generale pentru obținerea elementelor din combinațiile lor: 1. descompunerea termică a combinațiilor; 2. electroliza; 3. descompunerea prin lumină (descompunerea fotochimică) a combinațiilor și 4. reacții de deslocuire a elementului dintr-o combinație a sa printr-un alt element sau, uneori, cu ajutorul unei combinații.

Primele trei metode se bazează pe desfacerea de legături chimice (covalențe sau electrovalențe), provocată de diferite forme de energie: căldură,

electricitate sau lumină. Cea de-a patra constă în desfacerea și refacerea de legături chimice.

Fiecare din aceste metode este aplicabilă în numeroase variante, depinzînd de natura elementului ce voim să izolăm și de natură combinației de la care pornim. Cîteva reacții bazate pe una sau alta din aceste metode au fost descrise în capitolele precedente, de ex. obținerea argintului și carbonului prin descompuneri termice (p. 58 și 59), și obținerea oxigenului și hidrogenului, a clorului și a sodiului prin electrolize (p. 59 și 80).

În ce privește descompunerea termică a combinațiilor chimice, avem de observat următoarele. Toate combinațiile chimice se descompun în elemente (și chiar moleculele elementelor se descompun în atomi liberi) la o temperatură destul de ridicată. Temperatura de descompunere a combinațiilor variază foarte mult cu natura lor. La temperaturi mai înalte decît circa 3 500°, nu mai există decît foarte puține combinații chimice.

În multe cazuri, elementele formate prin descompunere termică se recombină la răcire. Descompunerea termică poate servi ca metodă pentru obținerea unui element numai atunci cînd o asemenea recombinare nu mai are loc (sau, ceea ce practic este același lucru, cînd are loc cu viteză foarte mică). De asemenea, descompunerea termică poate fi utilizată ca metodă pentru obținerea unui element, atunci cînd acest element este nevolatil, la temperatura aplicată, în timp ce celelalte elemente sau combinații care se mai formează în descompunerea termică sînt volatile (v. obținerea argintului și carbonului, p. 58 și 59). Elementele descrise în capitolele următoare se formează prin una sau alta din cele patru metode de mai sus.

HIDROGENUL

Starea naturală. După cum s-a arătat mai sus, hidrogenul este elementul cel mai răspîndit din univers. Pe planeta noastră, hidrogenul nu apare ca element liber (adică sub formă de molecule H_2) decît în cantități foarte mici, dar la suprafața globului se găsesc numeroase combinații conținînd hidrogen. Cele mai importante sînt apa și combinațiile organice din viețuitoare.

Obținerea hidrogenului. 1. *Prin descompunere termică.* Multe combinații ale hidrogenului se descompun în elemente la încălzire. Vom menționa aici numai descompunerea termică pe care o suferă combinațiile carbonului cu hidrogenul, *hidrocarburile*, la temperatură înaltă (700—1000°). Cea mai simplă dintre hidrocarburi, *metanul*, se descompune în carbon și hidrogen, dacă este trecută încet prin tuburi de oțel special, încălzite la roșu deschis:

$$CH_4 \xrightarrow{850^\circ} C + 2\,H_2$$

În afară de această reacție se mai petrec și altele ducînd la diferite hidrocarburi mai complicate și hidrogen. Gazul de cocserie, care se obține prin încălzirea cărbunilor de pămînt în cuptoare speciale, în absența aerului, la circa 1000°, conține circa 40% hidrogen. Acesta provine din hidrocarburi, prin reacții similare celei formulate mai sus.

2. *Hidrogen prin electroliză* (v. p. 59 și 81).

3. *Hidrogen prin reacții de deslocuire. a. Hidrogen din apă și metale.* Metalele alcaline și alcalino-pămîntoase reacționează violent cu apa, dînd hidrogen și hidroxizi. Sodiul dă cu apa hidrogen și hidroxid de sodiu:

$$2\ Na + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ NaOH + H_2$$

EXPERIENȚĂ. Într-o cuvă cu apă se aruncă bucăți mici de sodiu. Acestea se topesc, iar bobițele de metal rezultate plutesc pe suprafața apei, dezvoltînd energic hidrogen. Apa, în urmă, devine alcalină față de hîrtia de turnesol. Repetînd această experiență cu bucățele de potasiu, acestea reacționează mult mai energic; hidrogenul degajat se aprinde și arde cu flacără violetă.

Pentru a capta hidrogenul format se folosește un cilindru de sticlă, umplut cu apă și răsturnat peste o cuvă cu apă, așa fel încît să nu conțină aer. În cilindrul astfel pregătit se introduce repede, pe la partea de jos, cu un clește lung, o bucată de sodiu învelită în hîrtie de filtru. Cilindrul se umple repede cu hidrogen.

b. Alte metale, cum este fierul, reacționează cu apa numai la temperatură înaltă. În aceste reacții se formează, pe lîngă hidrogen, un oxid al metalului:

$$3\ Fe + 4\ H_2O \longrightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_2$$

Reacția aceasta se realizează conducînd vapori de apă printr-un tub de porțelan sau de fier, umplut cu strujitură de fier sau cuie mici și încălzit la roșu într-un cuptor.

c. Hidrogen din apă și nemetale. Cărbunele incandescent, pe la 1000°, se combină cu oxigenul apei, formînd oxid de carbon și hidrogen:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Amestecul celor două gaze, numit *gaz de apă*, se obține industrial, în cantități mari, și servește pentru diferite sinteze.

d. Hidrogen din acizi și metale. Multe metale reacționează cu acizii diluați, formînd săruri și punînd în libertate hidrogen. Pentru a prepara hidrogen în laborator este deosebit de comodă reacția dintre zinc și acid clorhidric, ducînd la clorură de zinc și hidrogen:

$$Zn + 2\ HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$

Un aparat simplu (fig. 29) se compune dintr-un vas prevăzut cu o pîlnie cu coadă lungă, ajungînd pînă la lichid, prin care se toarnă acidul. Pentru a prepara cantități mai mari de hidrogen se poate folosi aparatul din fig. 30, compus din două sticle de 1—2 litri prevăzute lateral cu o tubulură în partea de jos și legate între ele printr-un tub de cauciuc. Sticla în care se introduce zincul, cel mai bine sub formă de bastoane, este astupată cu un dop străbătut de un robinet de sticlă prin care se scoate hidrogenul. Cînd robinetul este închis, presiunea hidrogenului format gonește acidul clorhidric în vasul de rezervă așezat mai sus, așa că metalul nu mai vine în contact cu acidul și degajarea gazului încetează. Se folosește acid clorhidric concentrat, amestecat cu un egal volum de apă. Aparatul Kipp (fig. 31) se bazează pe același principiu.

Proprietăți fizice. Hidrogenul este un gaz fără culoare și fără miros. După heliu, hidrogenul se lichefiază cel mai greu dintre toate gazele. Punctul de fierbere al hidrogenului lichid (egal cu punctul de lichefiere al hidroge-

nului gazos) este 20°K (sau —253°C), iar punctul de topire al hidrogenului solid (egal cu punctul de solidificare al hidrogenului lichid) este 16°K (sau —257°C).

Hidrogenul este cel mai ușor (adică are densitatea cea mai mică) dintre toate gazele. De aceea hidrogenul se utilizează la umplerea baloanelor, cum

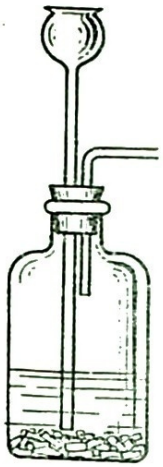


Fig. 29. Aparat simplu pentru produs gaze, dintr-o substanță solidă și un lichid.

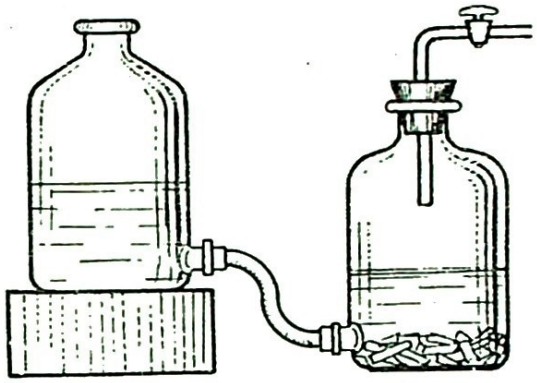


Fig. 30. Instalație de laborator pentru produs gaze, dintr-o substanță solidă și un lichid.

sînt cele folosite de meteorologi pentru studiul straturilor superioare ale atmosferei.

Hidrogenul este foarte puțin solubil în lichide.

Hidrogenul are cea mai mare viteză de *difuziune* dintre toate gazele (despre difuziune, v. mai înainte p. 67).

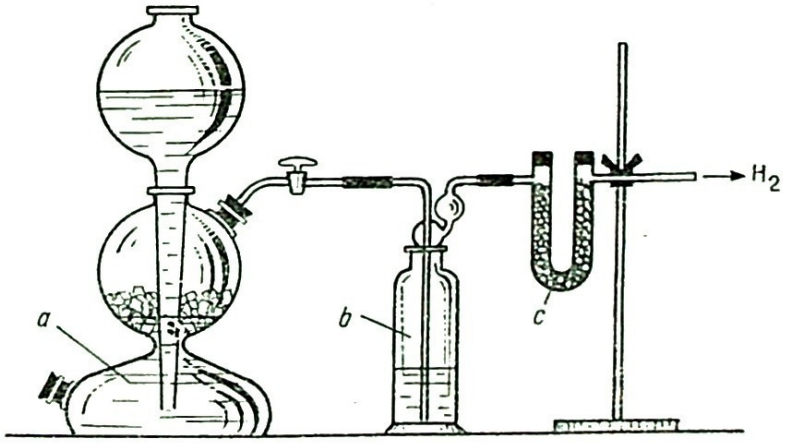


Fig. 31. Aparat Kipp (*a*), cu un vas spălător pentru gaz (*b*) și tub cu substanță pentru uscarea gazului (*c*).

Pentru a măsura viteza de difuziune a unui gaz în alt gaz, analizăm probe preluate în diferite puncte ale recipientului care conține cele două gaze. Calitativ putem urmări vizual difuziunea unui gaz în alt gaz, dacă unul din gaze este colorat.

EXPERIENȚĂ. Pe fundul unui cilindru de sticlă gol (umplut cu aer) introducem, cu ajutorul unei pîlnii cu coadă lungă, cîteva picături de brom. Acoperim cilindrul și îl conservăm la temperatură constantă (spre a evita formarea de curenți în gazul din cilindru). Vaporii de brom, de culoare brună, difuzează încet în aer. După un timp suficient de lung, vaporii de brom formează un amestec omogen cu aerul din cilindru.

Difuziunea gazelor se datorează mișcărilor proprii (mișcările termice) ale moleculelor (v.p. 67). Viteza moleculelor unui gaz este invers proporțională cu rădăcina pătrată a masei lor moleculare. Moleculele hidrogenului avînd, față de toate celelalte molecule, masa cea mai mică, hidrogenul difuzează mai repede decît oricare alt gaz.

Totuși difuziunea gazelor, privită ca un fenomen macroscopic (care se observă cu ochiul liber), are loc foarte încet. Deși moleculele se mișcă cu viteze foarte mari (circa 1,5 km pe secundă în cazul hidrogenului, la 0° și 760 mm Hg), drumul mediu parcurs de fiecare moleculă în intervalul dintre două ciocniri este relativ mic, de numai circa 500 Å. Moleculele gazului sînt deci necontenit întoarse din drumul lor din cauza ciocnirilor lor cu alte molecule.

Un fenomen similar difuziunii este *efuziunea*, adică tendința unui gaz de a străbate orificii foarte fine, cum sînt de ex. găurile foarte fine ale unui material poros. Hidrogenul trece mult mai repede prin orificii fine decît alte gaze.

EXPERIENȚE. *a*. Peste deschiderea unui cilindru de sticlă umplut cu hidrogen, se aplică o hîrtie de filtru uscată, se întoarce cilindrul cu gura în sus și se apropie repede o flacără de suprafața hîrtiei. Hidrogenul care difuzează prin hîrtie arde deasupra acesteia.

b. Un vas de lut poros, *a* (fig. 32), astupat cu un dop etanș prin care trece un tub lung de sticlă, se montează pe un stativ iar tubul se cufundă într-un pahar cu apă colorată, care îndeplinește rolul unui manometru. Peste vasul poros se ține cu mîna un clopot de sticlă, *b*, și se introduce hidrogen în clopot. Prin pereții poroși ai vasului difuzează acum hidrogen, din afară în vasul poros, și aer, din vasul poros în afară. Cum viteza de difuziune a hidrogenului este mai mare decît a aerului, se produce o suprapresiune în vasul poros *a*, și prin apa din pahar bolborosește aer. Dacă după cîtva timp se îndepărtează clopotul, se produce fenomenul invers: hidrogenul din interiorul vasului poros *a* difuzează în afară mai repede decît aerul în sensul invers; în *a* se produce vid și apa colorată se urcă în tubul de sticlă.

Proprietăți chimice. 1. *Combinarea hidrogenului cu oxigenul.* Un amestec de două volume hidrogen și un volum oxigen explodează puternic, formînd apă, atunci cînd vine în contact cu o flacără sau cînd se produce, în gaz, o scînteie electrică:

$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$

EXPERIENȚE. *a*. O sticlă cu pereții groși se umple, deasupra unei cuve, cu două volume H_2 și un volum O_2 și se astupă cu un dop. Sticla se învelește în mai multe cîrpe ude (spre a evita rănirea prin eventuale cioburi) și se scoate dopul apropiindu-se gîtul sticlei de o flacără. Se produce o explozie. În mod asemănător explodează și amestecuri de hidrogen cu aer.

b. Într-un aparat compus dintr-un tub de sticlă groasă, de circa 2 cm diametru, gradat în mililitri, prevăzut cu un robinet și doi electrozi de platină, și legat, la partea sa inferioară, printr-un tub de cauciuc, de un recipient cu mercur (fig. 33) se introduc (prin deplasarea recipientului cu mercur în jos) 50 ml hidrogen și 25 ml oxigen. Provocînd scîntei electrice între cei doi electrozi, cu ajutorul unei bobine de inducție, se produce explozia amestecului de hidrogen și oxigen (amestec detonant).

Cum există pericolul ca tubul să explodeze, experiența aceasta se va face în dosul unui ecran protector de masă plastică transparentă (sticlă plexi) de 1 cm grosime. Chiar luînd aceste precauții experimentatorul va sta la o distanță de cîțiva metri, în timpul exploziei, și va purta ochelari protectori (ochelari de motociclist).

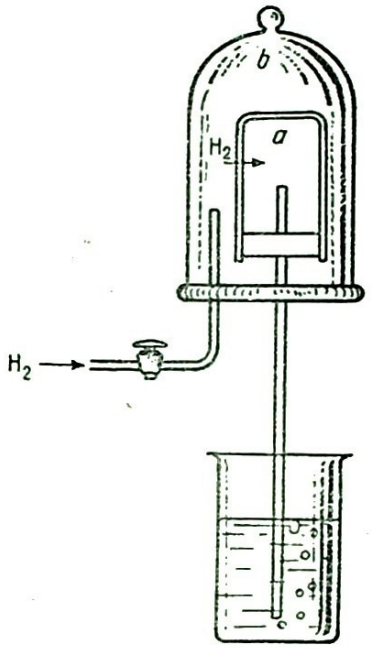


Fig. 32. Difuziunea hidrogenului.

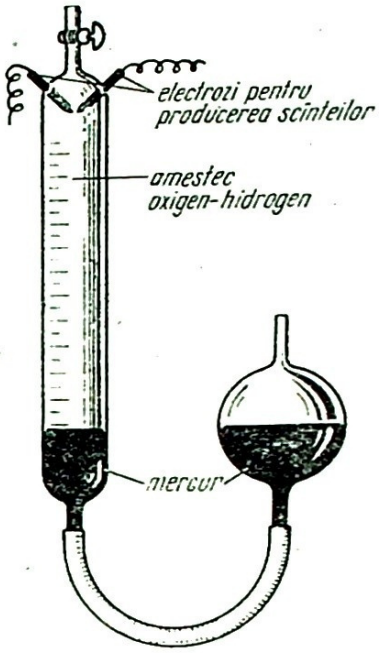


Fig. 33. Sinteza apei.

După reacție, se ridică recipientul cu mercur pînă ce metalul lichid ajunge la același nivel în recipient și în tub. Mercurul umple aproape tot tubul, fiindcă apa are un volum mult mai mic decît amestecul celor două gaze din care provine.

c. Hidrogenul arde cu flacără aproape incoloră, cînd este aprins la capătul unui tub prin care iese. Ținînd un obiect rece deasupra acestei flăcări, se condensează pe el apa formată. În experiențele de acest fel trebuie să se aibă grijă ca, din aparatele în care se produce hidrogenul (cum sînt aparatele din fig. 29—31) sau din vasele prin care trece hidrogen, aerul să fie în întregime gonit. În caz contrar se pot produce explozii periculoase în aceste vase. Pentru a verifica evacuarea aerului, se culege hidrogen din aparatul respectiv, într-o eprubetă ținută cu gura în jos, și se apropie eprubeta de o flacără. Dacă nu se produce explozie ci hidrogenul arde liniștit la gura eprubetei, se aprinde de la această flacără hidrogenul care iese din aparatul respectiv.

d. Pipeta explozivă. Într-un tub de forma celui din fig. 34, deschis la ambele capete, se introduce, printr-un tub de cauciuc montat la partea superioară, hidrogen luat dintr-un cilindru de oțel sau dintr-un aparat Kipp. Se îndepărtează tubul de cauciuc și se aprinde imediat hidrogenul la partea superioară, *a*, a pipetei. După scurtă vreme, flacăra se coboară în pipetă și amestecul de hidrogen cu aerul intrat pe la partea inferioară, *b*, a tubului explodează cu sunet de pistol.

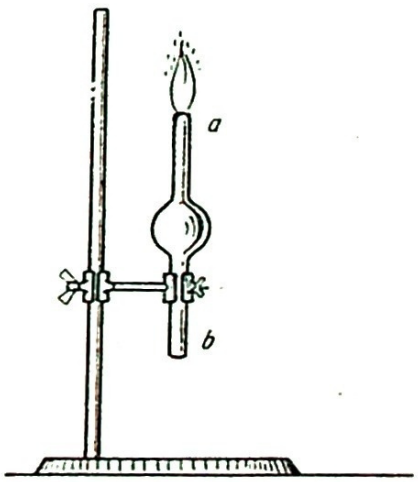


Fig. 34. Pipeta explozivă.

2. *Reducerea oxizilor.* Din cauza marei sale tendințe de a se combina cu oxigenul, hidrogenul reacționează cu multe substanțe conținînd

oxigen, formînd cu acestea apă. Din mulţi oxizi ai metalelor se obţin astfel metalele respective, de ex.:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

$$Fe_2O_3 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ Fe + 3\ H_2O$$

EXPERIENŢĂ. Într-un tub de sticlă greu fuzibilă sau mai bine într-un tub de cuarţ, de circa 50 cm lungime şi 1 cm diametru, se introduce circa 1 g oxid de cupru sau oxid de fer,

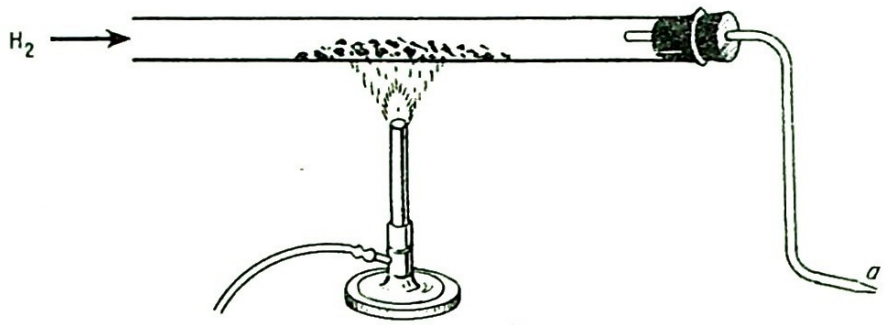


Fig. 35. Aparat pentru reducerea oxizilor metalici.

astfel încît acesta să se afle la mijlocul tubului. Printr-unul din capetele tubului se introduce hidrogen (produs de ex. din zinc şi acid clorhidric într-un aparat Kipp). La celălalt capăt al tubului se fixează, cu ajutorul unui dop de cauciuc, un tub subţire de sticlă, aşa cum se indică în fig. 35.

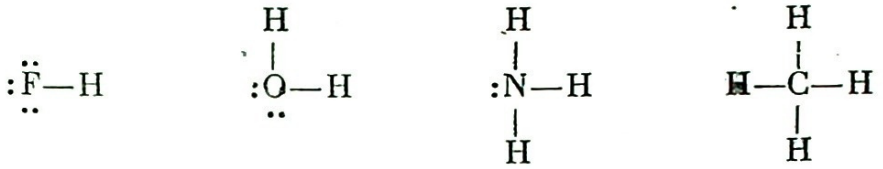
După ce ne convingem, în modul indicat în experienţele de la pagina 95, că aerul a fost complet gonit din aparat, aprindem hidrogenul la marginea *a*, a tubului subţire şi încălzim puternic oxidul cu un arzător Bunsen sau Teclu. Oxidul de cupru, negru, se transformă după scurtă vreme în cupru metalic roşu. Apa formată se condensează în părţile reci ale aparatului şi se scurge parţial prin tubul subţire.

Aceeaşi experienţă, efectuată cu oxid de fer, necesită o temperatură mai ridicată şi un timp mai lung (circa o oră). Oxidul de fer, Fe_2O_3, roşu, se transformă în pulbere de fer, neagră. Lăsăm aparatul să se răcească, continuînd în acest timp introducerea hidrogenului. Răspîndim apoi pulberea de fer în aer. Ferul se aprinde formînd o frumoasă ploaie de scîntei. Ferul obţinut pe calea aceasta, numit *fer piroforic*, este deosebit de reactiv. El se combină de aceea imediat cu oxigenul din aer (arde), dînd un oxid al ferului.

3. *Combinarea hidrogenului cu alte elemente.* Hidrogenul se combină direct cu halogenii, cu azotul, cu carbonul şi cu multe metale, după cum vom vedea cu ocazia descrierii acestor elemente. Combinaţiile hidrogenului se numesc *hidruri*.

Caracterul chimic general al hidrogenului. În toate combinaţiile sale, hidrogenul este monovalent. În marea majoritate a combinaţiilor sale hidrogenul este legat covalent, prin legături de doi electroni (v. p. 52). Putem deci spune că, în cele mai multe din combinaţiile sale, hidrogenul este monocovalent. Redăm aici formulele combinaţiilor hidrogenului cu elemente

mono., bi-, tri- şi tetracovalente. (În conformitate cu regula octetului, nu există elemente cu valenţă mai mare decît IV faţă de hidrogen; v.p. 55)



Acid fluorhidric Apă Amoniac Metan

Cu metalele alcaline (din grupa I a sistemului periodic) şi cu metalele alcalino-pămîntoase (grupa a II-a a sistemului periodic), hidrogenul formează *hidruri ionice*, de ex. cu litiul se formează hidrura de litiu, cu sodiul hidrura de sodiu etc.:

$$2\,Li + H_2 \xrightarrow{350^\circ} 2\,Li^+H:^-$$

Acestea conţin ioni negativi de hidrogen, sau *ioni de hidrură* $H:^-$. S-a dovedit, prin electroliză, că aceste hidruri sînt ionice şi că hidrogenul este conţinut în ele sub formă de anion. La electroliza hidrurii de litiu topite, la circa 600°, ionul de hidrură se descarcă la anod dînd molecule H_2, iar litiul se depune la catod, ca metal.

Ionul de hidrură nu este stabil în prezenţa apei. Hidrurile ionice reacţionează energic cu apa, dînd hidrogen molecular şi hidroxidul metalului respectiv:

$$Li^+H:^- + H_2O \longrightarrow H_2 + LiOH$$

Hidrurile covalente nu reacţioncază astfel cu apa.

Ionul pozitiv de hidrogen sau *protonul*, H^+, nu apare liber în soluţie. El poate fi însă produs în tuburi de descărcări electrice, umplute în prealabil cu hidrogen molecular. Energia electrică desface molecula de hidrogen în atomi $H\cdot$, şi pe aceştia în protoni H^+ şi electroni. În reacţiile chimice obişnuite, protonul nu apare niciodată liber ci întotdeauna legat covalent de diferite molecule, de ex. de moleculele apei. În această stare combinată ionul (pozitiv) de hidrogen joacă un rol însemnat în chimie.

Atomi liberi de hidrogen. Moleculele se descompun (disociază) în atomi liberi, prin încălzire la temperatură suficient de înaltă, prin absorbţie de lumină şi prin descărcări electrice în gaze sau vapori compuşi din moleculele respective. De asemenea, se formează atomi liberi în unele reacţii chimice, conduse în anumite condiţii.

Lumina disociază moleculele gazelor. Disocierea are însă loc (ca de altfel orice reacţie fotochimică) numai dacă lumina este absorbită de molecule. Substanţele colorate, clorul, bromul şi iodul, absorb lumină în regiunea vizibilă a spectrului. Moleculele gazelor incolore, cum sînt cele de hidrogen, oxigen şi azot, absorb numai lumina ultravioletă.

Orice moleculă se descompune în atomi, la temperatură suficient de înaltă. Se redau alci, pentru cîteva substanţe compuse din molecule biatomice, temperaturile la care 1 moleculă din 100 molecule este disociată (presiunea fiind de 1 mm Hg):

I_2	Br_2	Cl_2	H_2	O_2	N_2
T = 680°	850°	1040°	1910°	2000°	2850°K

Disocierea este mai avansată la temperaturi mai ridicate. Hidrogenul (H_2) la presiunea atmosferică, este disociat în proporție de 3% la 2500°, 15% la 3000° și 82% la 4000°C.

Atomii liberi au la temperatură normală o viață foarte scurtă. Cînd sînt produși prin disociere termică, atomii liberi se recombină, la răcire, regenerînd moleculele inițiale. Cum la disocierea moleculelor în atomi are loc un consum de energie, la recombinarea atomilor se degajă energie, de obicei sub formă de căldură (și anume se degajă o cantitate de căldură, pe mol, egală cu aceea cheltuită la ruperea moleculelor).

Recombinarea atomilor este mult ușurată de contactul cu un corp solid, care preia căldura degajată în reacție. Pe acest principiu se bazează suflătorul lui Langmuir. Acest aparat este compus dintr-un arc electric între electrozi ce se topesc greu (făcuți din elementul wolfram). Prin acest arc se suflă un curent de hidrogen. La temperatura înaltă a arcului electric moleculele H_2 disociază în atomi H. Curentul de hidrogen conținînd atomi liberi este apoi dirijat asupra corpului solid ce trebuie încălzit. Aici atomii se recombină. Se ating astfel temperaturi pînă la 4000°, putîndu-se suda metale cu puncte de topire foarte înalte, cum sînt molibdenul și wolframul. Flăcările gazelor combustibile nu pot atinge temperaturi atît de ridicate, căci peste circa 2500°—3000°, moleculele gazelor din flăcări încep a disocia, consumînd căldură și scăzînd astfel, sau mai corect limitînd, temperatura flăcării.

Observații biochimice. Hidrogenul molecular, H_2, nu este o otravă, dar nu întreține viața. Un animal introdus într-o atmosferă de hidrogen moare din cauza lipsei de oxigen.

Toate substanțele numite organice, inclusiv acelea din animale și plante, conțin hidrogen, legat în cea mai mare parte de carbon, dar și de oxigen, azot și sulf. Hidrogenul este astfel un element constituent important al ființelor vii.

EXERCIȚII

1. Pentru a obține elementele din combinațiile lor, este necesar să fie rupte legături chimice din aceste combinații. Care sînt metodele folosite pentru aceasta?

2. Potasiul reacționează cu apa mult mai energic decît sodiul (v.p. 92). Cîți litri hidrogen, de 0° și 1 atm, degajă 1 g potasiu și 1 g sodiu în reacția lor cu apa?

3. Se trec 10 l metan (la 0° și 1 atm) printr-un tub de oțel încălzit la 850°.

a. Ce reacție chimică se petrece? (Scrieți ecuația.)

b. Ce volum de hidrogen (în aceleași condiții de temperatură și presiune) se obține?

4. Cît zinc trebuie folosit pentru a produce, prin reacția cu acidul clorhidric, cantitatea de hidrogen necesară umplerii (la 0° și 1 atm) unui balon meteorologic cu diametrul de 2 m?

(*Indicație*: se va calcula în moli cantitatea de hidrogen necesară.)

5. Se trec repede 15 l metan (măsurat la 0° și 1 atm) printr-un tub de oțel încălzit sub 850°. Gazele rezultate ocupă un volum de 25 l (la 0° și 1 atm). Cît metan și cît hidrogen conține amestecul de gaze?

(*Indicație*: sub temperatura de 850° numai o parte din metan se descompune în elemente.)

6. Care este diferența între un ion pozitiv, un atom liber și un ion negativ de hidrogen?

7. Producînd o scînteie electrică în 100 cm^3 amestec de oxigen și hidrogen, se formează apă și rămîn 20 cm^3 gaz nereacționat. Dintr-un alt amestec de oxigen și hidrogen, în altă proporție, însă tot cu un volum de 100 cm^3, rămîn după producerea scînteii electrice 10 cm^3 gaz necombinat.

Amestecînd gazele rămase din cele două amestecuri și producînd o scînteie electrică, întreaga cantitate de gaz se transformă în apă. Care era compoziția, în volume, a celor două amestecuri de gaze?

(*Indicație*: se aplică legea volumelor la combinarea gazelor.)

CAPITOLUL X

OXIGENUL ŞI COMBINAŢIILE SALE. APA

OXIGENUL

Starea naturală. Oxigenul este elementul cel mai răspîndit din învelişul gazos, lichid şi solid al globului pămîntesc. El apare în formă de molecule (O_2) în aer, combinat cu hidrogenul în apă (H_2O) şi combinat cu alte elemente (de ex. sub formă de oxizi, silicaţi şi carbonaţi) în scoarţa solidă, exterioară, a pămîntului. Oxigenul este o componentă importantă din organismele vii.

Obţinerea oxigenului. 1. *Izolarea din aer.* Metoda cea mai ieftină, singura aplicată industrial, pentru obţinerea oxigenului, este din aer lichid, prin distilare fracţionată.

2. *În electrolize.* Se obţine oxigen (la anod), alături de hidrogen (la catod), la electroliza soluţiilor *diluate* de electroliţi în apă.

3. *Prin descompunerea termică a oxizilor metalici.* Combinaţiile oxigenului cu alte elemente, *oxizii*, se descompun (se *disociază*), în oxigen şi elementul respectiv, sau în unele cazuri în oxigen şi un oxid inferior (mai sărac în oxigen) al elementului. Temperatura la care are loc descompunerea variază mult cu natura oxidului, după cum putem vedea din următoarele exemple:

$$2\,Ag_2O \xrightarrow{182^\circ} 4\,Ag + O_2$$

$$2\,HgO \xrightarrow{480^\circ} 2\,Hg + O_2$$

$$4\,CuO \xrightarrow{1200^\circ} 2\,Cu_2O + O_2$$

$$2\,Cu_2O \xrightarrow{1800^\circ} 4\,Cu + O_2$$

$$2\,CaO \xrightarrow{3500^\circ} 2\,Ca + O_2$$

EXPERIENŢĂ. *Descompunerea oxidului de mercur prin căldură.* Se încălzeşte, într-o eprubetă de sticlă greu fuzibilă, puţin oxid roşu de mercur. Culoarea acestei substanţe se închide, iar în părţile reci ale eprubetei se depune o oglindă compusă din mici picături de mercur. În acelaşi timp se degajă un gaz, oxigenul, care se recunoaşte cu ajutorul unui beţişor de brad, arzînd fără flacără; cufundat în eprubetă beţişorul arde cu flacără vie.

Reacții reversibile. În legătură cu descompunerea termică (disocierea oxizilor metalici) vom remarca că disocierea este completă, în sensul ecuațiilor de mai sus, numai la temperaturile indicate pe săgeți (sau la temperaturi mai înalte). La temperaturi mai joase, metalul se combină cu oxigenul, spre a da oxidul metalic. Dacă de ex. se păstrează în contact mercur cu oxigen, un timp mai lung, la circa 300°, se formează oxid de mercur. (Trebuie să se lucreze într-un vas închis, un așa-numit sistem închis, spre a evita plecarea oxigenului):

$$2\ Hg + O_2 \longrightarrow 2\ HgO$$

Ecuația aceasta chimică este identică cu ecuația de disociere a oxidului de mercur, formulată mai sus, dar citită de la dreapta la stînga. În loc de a scrie două ecuații chimice, putem scrie una singură, cu două săgeți dirijate în sens opus:

$$2\ HgO \rightleftarrows 2\ Hg + O_2$$

O reacție care poate decurge în ambele sensuri se numește o *reacție reversibilă.* Sensul în care are loc efectiv o anumită reacție chimică depinde de o serie de factori, cum ar fi temperatura, presiunea etc.

În chimie se întîlnesc des reacții reversibile și ele au numeroase aplicații în industrie, după cum vom mai vedea.

4. *Oxigen prin descompunerea termică a sărurilor acizilor oxigenați.* Sărurile unor acizi oxigenați se descompun la încălzire în sărurile unor acizi mai puțin oxigenați sau neoxigenați. Astfel cloratul de potasiu se descompune în clorură de potasiu și oxigen:

$$2\ KClO_3 \longrightarrow 2\ KCl + 3\ O_2$$

Reacția aceasta este mult accelerată, dacă se adaugă o mică cantitate de bioxid de mangan. Bioxidul de mangan nu suferă o transformare vizibilă în reacție, căci poate fi recuperat neschimbat după încetarea reacției. *O substanță care, adăugată unei substanțe sau unui amestec de substanțe, capabile de a reacționa, face posibilă sau accelerează reacția, regăsindu-se neschimbată după reacție, se numește un catalizator.* Cataliza este un fenomen frecvent în chimie. Foarte numeroase reacții sînt reacții catalitice.

EXPERIENȚĂ. În eprubeta de sticlă rezistentă, a aparatului reprodus în fig. 36 (p. 102) se topește circa 1 g clorat de potasiu. *(Din cauza pericolului de explozie experiența se efectuează în spatele unui ecran protector de sticlă plexi.)* Nu se observă decît o slabă degajare de O_2, care se culege într-un cilindru de sticlă umplut cu apă și răsturnat peste o cuvă cu apă. Se îndepărtează flacăra și se răsucește tubușorul în care se află o cantitate mică de bioxid de mangan, MnO_2, astfel ca acesta să cadă în sarea topită. Deși temperatura este acum mai joasă, se produce o degajare intensă de O_2.

Oxigenul cules în cilindru se recunoaște cu ajutorul unei surcele de brad, arzînd fără flacără; cufundată în O_2, aceasta se aprinde imediat, arzînd cu flacără și dezvoltînd o lumină intensă.

După încetarea degajării de O_2 și răcirea aparatului, se dizolvă clorura de potasiu formată în apă și se filtrează. Bioxidul de mangan rămîne pe filtru, în aceeași cantitate ca la începutul experienței. El poate servi pentru o nouă experiență similară.

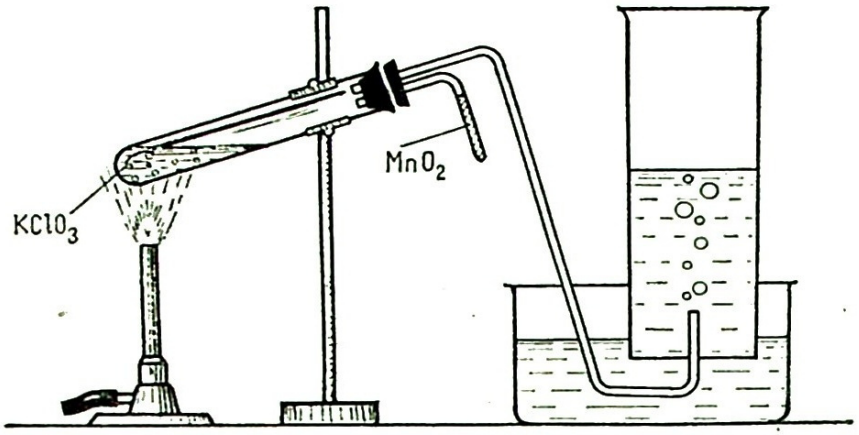


Fig. 36. Prepararea oxigenului din clorat de potasiu.

Proprietăți fizice. Oxigenul este un gaz incolor, inodor și fără gust. În stare lichidă are o culoare albastră închis. Punctul de fierbere al oxigenului este —183°C (sau 90°K). În apă este puțin solubil (31 ml O_2 la un litru de apă de 20°), totuși suficient pentru a face posibilă viața animalelor acvatice.

Oxigenul se conservă și se transportă în cilindri de oțel prevăzuți cu un ventil la unul din capete, în care este comprimat la 150 atm sau 225 atm. (La fel se conservă și alte gaze ca hidrogenul și azotul.)

Proprietăți chimice. Multe elemente se combină direct cu oxigenul, cu degajare de căldură și de lumină. Reacțiile de acest fel se numesc *arderi.* Dintre nemetale ard deosebit de ușor, hidrogenul, sulful, fosforul și carbonul:

$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$ (apă; v.p. 94)

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2$$ (bioxid de sulf)

$$P_4 + 5\ O_2 \longrightarrow 2\ P_2O_5$$ (pentoxid de fosfor)

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$ (bioxid de carbon)

Numeroase metale ard de asemenea în oxigen, de ex.:

$$2\ Mg + O_2 \longrightarrow 2\ MgO$$ (oxid de magneziu)

$$3\ Fe + 2\ C_2 \longrightarrow Fe_3O_4$$ (magnetită)

Nemetalele menționate mai sus ard și în aer, care conține oxigen în proporția de aproximativ 1/5 din volumul său. Arderea acestor elemente este însă mult mai rapidă în oxigen decît în aer. Ferul arde numai în oxigen. Nu numai elementele ci și multe combinații ard în oxigen sau în aer. Un interes deosebit prezintă arderea combinațiilor carbonului cu hidrogenul (hidrocarburile) din care este compus petrolul. Oxigenul molecular, O_2, nu se combină direct cu halogenii (F_2, Cl_2, Br_2 și I_2) și nici cu unele metale ca Au și Pt. Oxizii acestor elemente se obțin pe căi indirecte.

Toate substanțele capabile de a arde (substanțele *combustibile*), trebuie încălzite la o temperatură mai înaltă sau mai joasă, după caz (trebuie aprinse), înainte ca arderea să continue de la sine. Aceasta dovedește că moleculele sau atomii substanțelor combustibile trebuie să posede o anumită energie, trebuie să fie *activate*, pentru ca reacția cu moleculele de oxigen să aibă loc. O dată începută, arderea produce destulă căldură pentru a activa, în continuare, moleculele sau atomii combustibilului.

EXPERIENȚE. În cilindri sau baloane de sticlă, umplute cu oxigen, se introduc *a.* sulf încălzit într-o lingură de tablă, fixată la capătul unei sîrme lungi; *b.* o bucată de fosfor alb aprinsă; *c.* un cărbune înroșit în flacără; *d.* o lumînare stinsă de curînd, al cărei fitil mai arde într-un punct. Se observă arderi mult mai vii decît în aer.

Dacă se lasă pe fundul cilindrilor puțină apă, oxizii formați se dizolvă în aceasta. În experiența *a*, apa conține acid sulfuros (H_2SO_3), iar în experiența *b*, conține acid fosforic (H_3PO_4). Ambii înroșesc hîrtia albastră de turnesol. În experiențele *c* și *d* apa conține acid carbonic (H_2CO_3), care dă cu apa de var (hidroxid de calciu, $Ca(OH)_2$) un precipitat insolubil de carbonat de calciu, $CaCO_3$.

În afară de arderile ce au loc cu degajare de căldură și lumină, pot avea loc și combinări lente ale multor elemente cu oxigenul. În aceste *oxidări lente* se degajă aceeași cantitate de căldură ca în arderile vii, dar din cauza timpului mai lung, căldura este absorbită de mediul înconjurător, ridicînd nu mai puțin temperatura acestuia. Ca exemplu menționăm ruginirea ferului, oxidarea altor metale și oxidările produse de ființele vii cum sînt oțetirea vinului (provocată de microorganisme) și procesele complicate ce au loc în cursul respirației animalelor și a plantelor.

Considerații biochimice. Numai puține viețuitoare inferioare, numite *anaerobe*, printre care se numără drojdiile și unii microbi, își duc viața în permanență fără oxigen. Majoritatea viețuitoarelor (numite *aerobe*) au nevoie de oxigen pentru a trăi. În cursul respirației, animalele absorb oxigen, care servește în oxidațiile lente ce au loc în organismele lor. Produsele acestor oxidații sînt bioxidul de carbon (CO_2) și apa (H_2O) care se elimină. Energia, care se degajă în aceste reacții de oxidație, este folosită de ființele vii pentru sinteza substanțelor necesare organismelor lor și, în cazul animalelor, pentru producerea lucrului muscular.

În respirația viețuitoarelor și în putrezirea animalelor și plantelor moarte se consumă oxigen. Rezerva de oxigen din atmosferă ar trebui deci să scadă cu timpul, și chiar să dispară, dacă nu s-ar înnoi necontenit.

Procesul de primenire a oxigenului din atmosferă are loc în plante. Acestea absorb (asimilează) bioxid de carbon din aer și reținînd carbonul sub formă de combinații organice, elimină tot oxigenul. Se produce deci o *circulație a oxigenului în natură*, în strînsă legătură cu circulația carbonului. Asimilația bioxidului de carbon are loc numai în plantele verzi și numai la lumină; este deci un proces fotochimic.

Întrebuințările oxigenului molecular. Principala întrebuințare tehnică a oxigenului este la producerea de temperaturi înalte, în diferite procedee metalurgice, de ex., pentru tăierea și sudarea metalelor. Se utilizează în acest scop un suflător de hidrogen sau de acetilenă (un compus organic cu

formula C_2H_2). Suflătorul este compus din două tuburi concentrice, terminîndu-se printr-o deschidere îngustă. Prin tubul exterior se trimite gazul combustibil, iar prin cel interior oxigenul, ambele sub presiune (fig. 37).

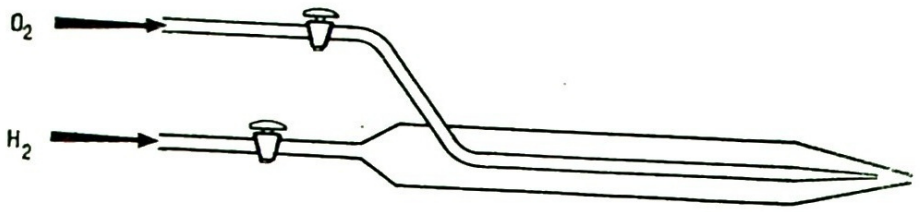


Fig. 37. Suflător de hidrogen.

Se întrebuinţează, de asemenea, oxigen în aparate de respiraţie cu rezervă de oxigen (aparate izolante), folosite de scafandri şi pompieri, precum şi în medicină, la reanimare după operaţii chirurgicale sau după intoxicaţii cu gaze nocive.

Ozonul. Ozonul este o varietate a oxigenului, o aşa-numită formă alotropică (v. p. 88) a oxigenului, de care se deosebeşte prin faptul că moleculele sale sînt compuse din trei atomi, O_3.

Se formează ozon cînd se produc descărcări electrice în oxigen sau în aer, în jurul lămpilor de lumină ultravioletă, sau prin încălzirea oxigenului la temperaturi înalte (1 500—2 000°C). În toate aceste reacţii se formează întîi atomi liberi de oxigen care reacţionează apoi cu moleculele de oxigen:

$$O_2 + \text{energie} \longrightarrow 2\ O$$

$$2\ O + 2\ O_2 \longrightarrow 2\ O_3$$

Ecuaţiile chimice se pot aduna la fel ca ecuaţiile algebrice, reducînd termenii ce apar în ambii membri. Dacă adunăm cele două ecuaţii de mai sus obţinem ecuaţia globală de formare a ozonului din oxigen:

$$3\ O_2 + \text{energie} \rightleftarrows 2\ O_3$$

Reacţia de formare a ozonului este o reacţie reversibilă (p. 101). La temperatură ridicată se formează molecule O_3; la temperatură joasă acestea se transformă la loc în molecule O_2. De aceea pentru a obţine ozon din oxigen prin încălzire, gazul trebuie răcit imediat după încălzire, căci la temperatură joasă (temperatura camerii) ozonul se descompune încet. Chiar în aceste condiţii o mare parte din ozonul format se descompune dînd oxigen.

În laborator se produce ozon prin descărcări electrice într-un curent de oxigen. Se obţine astfel oxigen conţinînd 2—3% ozon.

Se mai formează ozon în reacţiile chimice în care iau naştere atomi liberi de oxigen, la temperatură joasă.

Ozonul este un gaz incolor, cu un miros caracteristic, perceptibil chiar în concentraţii foarte mici. Este foarte toxic.

Ozonul oxidează, la temperatură joasă, numeroase substanţe cu care oxigenul molecular nu reacţionează. Ozonul este deci un *agent oxidant* mai puternic decît oxigenul. Aşa de ex. ozonul reacţionează cu iodura de potasiu, în soluţie apoasă, punînd în libertate iod:

$$O_3 + 2\ KI + H_2O \longrightarrow I_2 + 2\ KOH + O_2$$

Ozonul oxidează sulfura de plumb (neagră), transformînd-o în sulfat de plumb (alb):

$$PbS + 4\ O_3 \longrightarrow PbSO_4 + 4\ O_2$$

După cum se vede, în aceste reacţii se formează molecule O_2, reacţionează deci numai unul din cei trei atomi ai moleculei O_3.

Ozonul reacţionează energic cu multe substanţe organice. Unele substanţe organice, numite nesaturate, reacţionează cu ozonul dînd combinaţii numite *ozonide*. Cauciucul, fiind un compus nesaturat, este descompus repede de ozon.

Combinaţiile oxigenului. Oxizii. Se cunosc combinaţii ale oxigenului, numite *oxizi*, cu aproape toate elementele. Mulţi oxizi se pot obţine direct prin combinarea elementelor cu oxigen. Alţii, de ex. oxizii halogenilor, se obţin numai pe căi indirecte. Numeroşi oxizi se găsesc în natură. Vom menţiona printre aceştia oxizii ferului, Fe_2O_3 şi Fe_3O_4, care servesc ca minereuri pentru obţinerea industrială a ferului.

În toţi oxizii (de altfel în toate combinaţiile sale) oxigenul este bivalent. În unii oxizi, oxigenul este conţinut sub formă de anioni de oxigen, O^{2-}, în alţii este legat covalent.

Ca exemplu sînt redaţi aici oxizii elementelor din perioada a treia:

$$Na_2O \qquad MgO \qquad Al_2O_3 \qquad SiO_2 \qquad P_2O_5 \qquad SO_3 \qquad Cl_2O_7$$

În oxizii elementelor electropozitive (metalelor), cum sînt Na, Mg şi Al, oxigenul este legat ionic; în oxizii elementelor electronegative (nemetalelor) Si, P, S şi Cl, oxigenul este legat covalent. Tot covalent este legat oxigenul şi în *oxidul de hidrogen*[1], H_2O (apă).

O altă clasă de compuşi care, în afară de oxigen, conţin şi hidrogen, se numesc *hidroxizi*. Redăm aici hidroxizii corespunzînd oxizilor de mai sus:

$NaOH$	$Mg(OH)_2$	$Al(OH)_3$	$Si(OH)_4$	$OP(OH)_3$	$O_2S(OH)_2$	$O_3Cl(OH)$
Hidroxid de sodiu	Hidroxid de magneziu	Hidroxid de aluminiu	Acid silicic	Acid fosforic	Acid sulfuric	Acid percloric

Hidroxizii elementelor electropozitive sînt baze; hidroxizii elementelo electronegative sînt acizi, trecerea între baze şi acizi fiind continuă.

[1] Combinaţia cu formula H_2O s-ar puta numi şi hidrură de oxigen. S-a convenit însă ca în denumirea unei combinaţii chimice să apară întîi elementul mai electronegativ, în cazul acesta oxigenul, apoi cel electropozitiv, hidrogenul. Dimpotrivă în formule se scrie întîi elementul electropozitiv, apoi cel electronegativ.

Reacţii exoterme şi endoterme. În toate reacţiile de oxidaţie violent (arderi) se degajă căldură. Se cunosc şi multe alte reacţii chimice care au loc cu degajare de căldură. Asemenea reacţii se numesc *reacţii exoterme.* Substanţele care iau naştere în reacţii exoterme, substanţele exoterme, sînt stabile la temperatură joasă şi se descompun la temperatură ridicată. O clasă de substanţe exoterme sînt oxizii descrişi mai sus.

În afară de reacţiile ce au loc cu degajare de energie, există o a doua clasă de reacţii, care sînt însoţite de absorbţie de energie. Asemenea reacţii se numesc *reacţii endoterme.* Energia absorbită poate fi căldură (energie calorică), energie radiantă (lumină), sau energie electrică (de ex. în electrolize). Formarea substanţelor endoterme este favorizată de temperaturile ridicate, iar descompunerea lor de temperaturi mai joase.

Un exemplu de o substanţă endotermă este ozonul. După cum s-a arătat în alt loc (p. 104), ozonul se formează din molecule de oxigen la temperatură ridicată sau sub influenţa altor forme de energie (lumină, electricitate), care sînt absorbite în reacţie ($3O_2 \longrightarrow 2O_3$). La temperatură mai joasă decît temperatura de formare, anume între circa 1 000° şi 100°, ozonul nu este stabil, adică nu poate exista, fiindcă se descompune în molecule de oxigen ($2O_3 \longrightarrow 3O_2$). Reacţia de descompunere a ozonului, fiind inversa reacţiei de formare, este o reacţie exotermă. Cantitatea de energie absorbită într-o reacţie endotermă este egală cu cantitatea de căldură ce se degajă în reacţia inversă. Moleculele substanţelor endoterme sînt deci mai bogate în energie decît moleculele substanţelor (combinaţii sau elemente) din care provin. Invers, moleculele substanţelor exoterme sînt mai sărace în energie, deci mai stabile, decît moleculele substanţelor din care s-au format.

Am văzut mai sus că ozonul este relativ stabil la temperatura camerei, deşi se descompune încet sau explodează în anumite condiţii. Această stabilitate este numai aparentă. În realitate substanţele endoterme datorează stabilitatea lor inerţiei legăturilor chimice din moleculele lor. Dacă această inerţie este tulburată, prin încălzire locală sau prin altă formă de energie, moleculele endoterme se descompun, adică se transformă în molecule mai stabile, degajînd energie.

OXIDUL DE HIDROGEN (APA), H_2O

Starea naturală. Apa este mult răspîndită în natură, în toate trei stările de agregare, sub formă de vapori în atmosferă, sub formă lichidă în pături subterane (apă freatică), în rîuri şi mări, şi sub formă solidă sau gheaţă.

Cantitatea de vapori de apă din aer variază în limite largi. Se numeşte *umiditate maximă* cantitatea cea mai mare de vapori de apă (exprimată, de ex., în g/m^3) ce poate fi conţinută în aer, la o anumită temperatură. Umiditatea maximă variază şi anume creşte cu temperatura. În clima temperată, aerul conţine în medie cam 2/3 din umiditatea maximă. Se numeşte

umiditate relativă, raportul, exprimat în procente, dintre cantitatea de apă efectiv conținută în aer și umiditatea maximă, la o temperatură dată. Cînd aerul se răcește, poate fi atinsă o temperatură la care umiditatea maximă este depășită. În aceste condiții vaporii de apă se condensează sub formă de ceață sau ploaie, sau se depun pe suprafețe solide ca rouă.

O mare parte din suprafața globului este acoperită cu apă solidă. Cînd îngheață apa de mare se separă gheață curată; apa rămasă neînghețată se concentrează în sare. În regiunile polare, marea îngheață la suprafață, formînd straturi de gheață curată numite banchize. Ghețarii din munți iau naștere din zăpadă, care se transformă în gheață compactă, sub influența presiunii straturilor superioare.

Apa lichidă din natură nu este niciodată pură, fiindcă ea dizolvă o parte din substanțele solide și gazoase cu care vine în contact. Cea mai curată apă este apa de ploaie sau din topirea zăpezii.

Apa izvoarelor și a rîurilor conține dizolvate gazele din atmosferă: oxigen, azot și bioxid de carbon, apoi cationii: calciu, magneziu, sodiu, și anionii de carbonat, sulfat și clorură. Cea mai importantă sare conținută în apa de izvor sau de rîu este carbonatul acid de calciu, $Ca(HCO_3)_2$. O apă conținînd mult carbonat acid de calciu, o *apă dură*, nu face spumă cu săpunul și este improprie pentru alimentarea cazanelor de aburi, carbonatul acid descompunîndu-se, la fierberea apei, în carbonat de calciu insolubil (principala componentă a „pietrei de cazan"). Și alte săruri, cum ar fi sulfatul de calciu, $CaSO_4$, sulfatul de magneziu, $MgSO_4$ etc. dizolvate în apă, fac ca aceasta să fie dură.

Apa oceanelor are o compoziție aproape constantă. Ea conține 35 g săruri la litru, din care 27 g clorură de sodiu. Ea mai conține apoi ionii de magneziu, potasiu, brom și sulfat. Concentrațiile în săruri ale mărilor interioare sînt mai mari (de ex. Marea Mediterană) sau mai mici (de ex. Marea Neagră) decît cea a oceanelor.

Apa de băut (apa potabilă) nu trebuie să conțină substanțe minerale în cantitate prea mare, sau substanțe neobișnuite (cum sînt sulfații). De asemenea trebuie să fie limpede, adică nu trebuie să conțină substanțe insolubile suspendate; acestea se îndepărtează prin decantare și filtrare. De asemenea, nu trebuie să conțină bacterii, în special bacterii care produc epidemii. Pentru alimentarea marilor orașe cu apă, de obicei cu apă de rîu, aceasta se trece prin mari instalații de decantare și filtrare. În apa filtrată se dizolvă apoi mici cantități de clor, pentru omorîrea bacteriilor.

Apele reziduale (apele de scurgere) ale orașelor conțin impurități organice, care le fac improprii pentru băut și spălat. Din fericire, după cîtva timp, apele rîurilor în care se varsă apele reziduale ale orașelor se purifică printr-un fenomen natural, sub influența viețuitoarelor. Multe impurități sînt transformate de microorganisme în bioxid de carbon, amoniac și apă. Bioxidul de carbon și amoniacul sînt asimilate de plante acvatice.

Unele industrii devarsă în rîuri ape reziduale conținînd substanțe chimice care omoară viețuitoarele. Practica aceasta este nocivă, pe de o parte din cauza distrugerii unei surse alimentare importante, peștii, pe de altă

parte din cauza tulburării procesului normal de autopurificare al apelor. O legislație severă reglementează deversarea apelor reziduale industriale în rîuri.

Apele minerale. Apa multor izvoare conține dizolvate cantități mai mari decît cele normale de substanțe solide sau gazoase sau substanțe neobișnuite. Apa acestor izvoare se numește *minerală*. Apa multor izvoare are o temperatură mai ridicată decît cea ambiantă, ajungînd pînă la 100° (*izvoare termale*).

După natura substanțelor dizolvate, se disting următoarele categorii de ape minerale: *izvoare carbonice*, cu un conținut mare de bioxid de carbon (CO_2) (Dorna, Covasna) sau cu bioxid de carbon și carbonați acizi de sodiu, calciu și magneziu (Borsec, Buziaș, Vîlcele, Slănicul Moldovei); *izvoare amare*, conținînd sulfați de magneziu și sodiu, uneori și cloruri (Buda, Bălțătești, Breazu, Amara); *izvoare sulfuroase*, conțin sulfură de sodiu și hidrogen sulfurat liber (Pucioasa, Govora, Olănești, Călimănești); *izvoare iodurate* (Vulcana, Govora).

Apa pură se obține de obicei din apa naturală prin distilare (p. 18). Apa foarte pură se obține prin distilare în vase de bioxid de siliciu, SiO_2; sticla obișnuită cedează apei substanțe minerale bazice (în special hidroxid de sodiu). Un procedeu modern de purificare a apei folosește substanțe insolubile, așa-numiți *schimbători de ioni*, care reține ionii străini dizolvați. Apa tratată prin acest procedeu se numește *apă deionizată*.

Proprietăți fizice. Apa curată este transparentă, inodoră și nu are gust. În strat subțire este incoloră, în strat mai gros albastră. *Punctele de topire și de fierbere* ale apei (la presiunea de 760 mm Hg sau 1 atmosferă) stau, după cum se știe, la baza scării termometrice a lui Celsius și se notează cu 0°C și 100°C (p. 68).

Și alte unități de măsură fizice se definesc în raport cu proprietățile apei. Unitatea de masă, kilogramul, este masa unui decimetru cub de apă la temperatura de 4°C, la care densitatea apei este maximă. *Densitatea* apei de 4°C este deci egală cu unitatea. Unitatea de măsură pentru căldură, *caloria*, este egală cu cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram de apă cu un grad. Un multiplu al caloriei, *kilocaloria*, este egal cu 1000 calorii. Cantitatea de căldură necesară pentru a ridica temperatura unui gram dintr-o substanță cu un grad se numește *căldura specifică* a substanței. Multe substanțe au călduri specifice mai mici decît apa.

Proprietățile fizice ale apei diferă în multe privințe de acelea ale altor lichide. Se poate spune că apa este un lichid excepțional. În primul rînd punctele de topire și de fierbere ale apei au valori anormal de ridicate, în comparație cu hidrurile elementelor vecine din sistemul periodic.

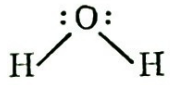
	NH_3	H_2O	HF	H_2S	HCl
p.t.	—78°	0°	—83°	—85°	—115°
p.f.	—33°	+100°	+20°	—61°	—85°

Volumul unei cantități date, de ex. al unui kilogram, dintr-un lichid obișnuit scade progresiv (densitatea crește) cînd scade temperatura. La apă se observă o anomalie: volumul scade numai pînă la 4°, apoi crește din nou

(densitatea prezintă un maxim la 4°). La 0° se produce apoi o nouă creștere bruscă, mare, a volumului (o scădere a densității); gheața de 0° este mai ușoară decît apa de 0°, iar dilatarea este atît de puternică la înghețare încît se sparg vasele, chiar cele rezistente, în care este conținută apa.

Anomalia densității apei are o mare influență asupra climei planetei și a vieții animalelor și plantelor. Cînd apa rîurilor, a lacurilor și a mărilor scade sub 4°, ea nu mai cade la fund ci, fiind mai ușoară rămîne la suprafață și îngheață aici. Fiind protejate de stratul de gheață, apele mai adînci nu îngheață pînă la fund, ci au, sub stratul de gheață, temperatura de 4° la care viața poate continua.

Asociația moleculelor apei. Prin diferite metode fizice, s-a stabilit că moleculele apei au forma unui triunghi. Cele două covalențe formează un unghi de 105°, iar lungimea lor este de 1 Å.

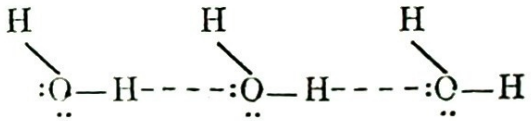


Atomul de oxigen din apă posedă două perechi de electroni nelegați de alți atomi, așa-numiți *electroni neparticipanți.*

Moleculele lichidelor obișnuite se atrag prin forțe de atracție moleculară slabe. Tot acestea determină și formarea cristalelor. Aceste forțe emană de la molecule în mod uniform în toate direcțiile spațiului; din cauza lor moleculele adoptă în general pozițiile cele mai apropiate posibile. (Diferența între lichide și cristale constă în faptul că, în lichide, moleculele își pot ușor schimba locul între ele, în timp ce în cristale moleculele ocupă poziții fixe.)

Între moleculele apei există și un alt tip de legături, mai puternice decît forțele de atracție moleculară (dar mai slabe decît covalențele). Aceste legături unesc un atom de hidrogen al unei molecule, cu atomul de oxigen al alteia; ele se numesc *legături de hidrogen.* Legăturile de hidrogen se datorează următorului fenomen. Nucleul atomului de hidrogen din apă fiind apărat spre exterior de un nor electronic de numai doi electroni, sarcina sa pozitivă exercită o atracție electrostatică asupra electronilor neparticipanți ai atomilor de oxigen (și de alte elemente electronegative, de ex. a atomilor de fluor).

În apa lichidă, mai multe molecule H_2O sînt unite între ele prin legături de hidrogen:



Aceste legături slabe se desfac necontenit, dar în locul lor se refac altele. La o anumită temperatură, numărul legăturilor de hidrogen dintr-o cantitate dată de apă este constant. Cînd crește temperatura, numărul legăturilor de hidrogen scade; mișcările termice ale moleculelor se amplifică, drumul

lor mediu crește: densitatea apei scade. La fierbere toate legăturile de hidrogen se desfac. Vaporii de apă sînt compuși din molecule H_2O, neasociate.

La înghețare, se formează o a doua legătură de hidrogen la oxigen. În cristalul de gheață, fiecare atom de oxigen este înconjurat de patru atomi de

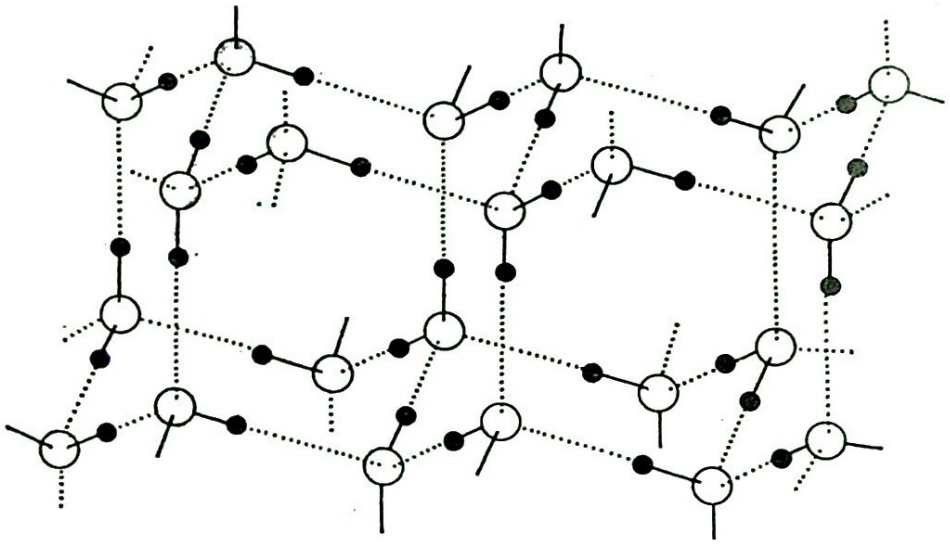


Fig. 38. Legăturile de hidrogen în cristalul de gheață. Sferele albe reprezintă atomi de oxigen, iar cele negre atomi de hidrogen.

hidrogen, doi la distanță mai mică (legați covalent) și doi la distanță mai mare (menținuți în poziția lor prin legături de hidrogen, fig. 38).

Cristalul de gheață conține numărul maxim de legături de hidrogen posibile. Legăturile de hidrogen fiind dirijate în spațiu, moleculele apei în cristal nu ocupă pozițiile cele mai apropiate posibile, cum este cazul în cristalele substanțelor ale căror molecule sînt unite numai prin forțe de atracție moleculară. Aceste cristale din urmă au o *structură compactă*, în timp ce cristalele de gheață au o *structură afînată*.

Cînd cristalul de gheață se topește, o proporție considerabilă din legăturile de hidrogen se desfac. Datorită acestui fapt, în apa lichidă de 0°C o parte din molecule se află la distanțe mai mici unele de altele, decît în cristalul de gheață de aceeași temperatură. În consecință volumul scade brusc la topirea gheții (densitatea crește). În apa lichidă, pe măsură ce se încălzește, se petrec două fenomene antagoniste: pe de o parte numărul total al legăturilor de hidrogen scade, ceea ce determină o creștere a densității, pe de altă parte mișcările termice ale moleculelor se amplifică, ceea ce determină o scădere a densității (ca la toate lichidele). Între 0° și 4°C predomină primul dintre aceste efecte, iar peste 4° C al doilea. Astfel se explică densitatea maximă a apei la 4°C.

Apa ca solvent. Apa este cu mult cel mai important dintre toți solvenții, atît în natură, cît și în tehnică sau în viața de toate zilele. Apa este un sol-

vent pentru electroliți (substanțe ionice sau formînd ioni la dizolvare în apă). Ionii se dizolvă în apă datorită faptului că atît anionii, cît mai ales cationii se înconjură cu molecule de apă care se leagă de ioni prin legături slabe. Fenomenul se numește *solvatarea* ionilor. (Vom vedea mai departe care este explicația acestui fenomen.) Apa dizolvă însă și mulți compuși neionizați, în special pe aceia care conțin în moleculele lor grupe OH, capabile de a forma legături de hidrogen cu moleculele apei.

Multe reacții chimice se petrec în soluție apoasă. Deosebit de importante sînt însă reacțiile biochimice, care au loc în organismele vii și care constituie însuși fenomenul vieții. În marea lor majoritate aceste reacții se petrec într-un mediu apos.

Hidrații sărurilor. Apa de cristalizare. Multe substanțe cristalizează din soluțiile lor apoase, la răcire sau concentrare, sub formă de combinații cristalizate numite *hidrați*, conținînd *apă de cristalizare*, de ex.:

Clorura de aluminiu hexahidrat, $AlCl_3 \cdot 6\ H_2O$

Sulfatul de sodiu decahidrat, $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$

Sulfatul de cupru pentahidrat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$

Unele săruri cristalizează din soluțiile lor apoase, la temperaturi diferite, cu un conținut diferit de apă de cristalizare. Astfel clorura de calciu, $CaCl_2$, formează cristale cu 6, 4, 2 și $1H_2O$. Fiecare din acești hidrați este stabil într-un anumit interval de temperatură, cu atît mai înalt cu cît numărul de molecule de apă de cristalizare este mai mic.

Prin încălzire, hidrații pierd o parte sau toată apa lor de cristalizare. Totodată structura cristalină se modifică profund. Apa de cristalizare este o parte integrantă a cristalului.

Dacă se expun la aer, într-un recipient deschis, bucățele de clorură de calciu încălzite în prealabil într-un creuzet pînă pierd toată apa de cristalizare (clorură de calciu anhidră), ele absorb după cîtva timp vapori de apă din atmosferă trecînd întîi în $CaCl_2 \cdot H_2O$, apoi în $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, în sfîrșit în $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Substanțele care au proprietatea de a absorbi vapori de apă din atmosferă se numesc *higroscopice*. Ele se utilizează pentru a menține o atmosferă uscată în recipiente închise, numite *exsicatoare* (fig. 39). O substanță umedă, închisă împreună cu o substanță higroscopică (clorură de calciu, acid sulfuric etc.) într-un exsicator, se usucă, cedînd apa ei acesteia din urmă.

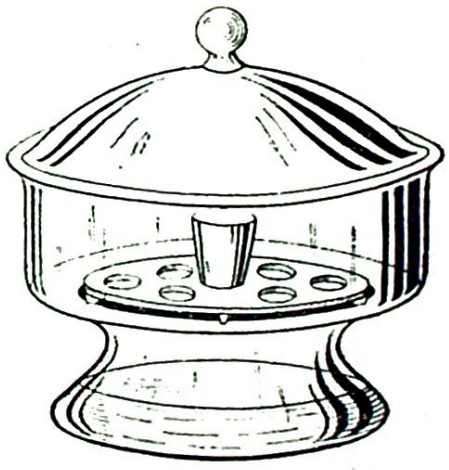


Fig. 39. Exsicator.

Cristalele de $CaCl_2.6H_2O$, lăsate la aer, continuă să absoarbă apă, transformîndu-se într-o soluție concentrată de $CaCl_2$. Asemenea substanțe se numesc *delicvescente*.

Despre alte proprietăți importante ale soluțiilor apoase, vezi pagina 118.

Proprietăţile chimice ale apei. Apa reacţionează cu multe nemetale şi metale (v. exemple p. 92).

Cu oxizii nemetalelor, apa reacţionează dînd *acizi*, de ex.:

$$\underset{\text{Trioxid de sulf}}{SO_3} + \underset{\text{Apă}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{Acid sulfuric}}{H_2SO_4}$$

Cu oxizii metalelor alcaline şi alcalino-pămîntoase apa formează *hidroxizi bazici:*

$$\underset{\text{Oxid de calciu}}{CaO} + \underset{\text{Apă}}{H_2O} \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de calciu}}{Ca(OH)_2}$$

Apa reacţionează cu multe alte substanţe. Se numesc *hidrolize*, reacţiile în care se descompune atît apa cît şi substanţa, producîndu-se substanţe noi, de ex.:

$$\underset{\substack{\text{Pentaclorură}\\ \text{de fosfor}}}{PCl_5} + \underset{\text{Apă}}{4\ H_2O} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Acid}\\ \text{fosforic}}}{H_3PO_4} + \underset{\substack{\text{Acid}\\ \text{clorhidric}}}{5\ HCl}$$

PEROXIDUL DE HIDROGEN (APA OXIGENATĂ), H_2O_2

Peroxizi ionici. La arderea sodiului în oxigen sau în aer se obţine *peroxidul de sodiu:*

$$2\ Na + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Peroxid de sodiu}}{Na_2O_2}$$

Oxidul de bariu încălzit într-un curent de aer, la 500—600°C, se combină cu oxigenul dînd *peroxidul de bariu.*

$$\underset{\text{Oxid de bariu}}{2\ BaO} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Peroxid de bariu}}{2\ BaO_2}$$

Peroxizii de sodiu şi de bariu conţin *ionul de peroxid*, O_2^{2-}, cu următoarea structură electronică:

$$-:\ddot{O}\!-\!\ddot{O}:-$$

Peroxizii de sodiu şi de bariu sînt deci compuşi ionici. Formulele lor exacte sînt:

$$2\ Na^+\ O_2^{2-} \quad \text{şi} \quad Ba^{2+}\ O_2^{2-}$$

Peroxizii de acest fel nu trebuie confundaţi cu *bioxizii* anumitor metale, cum sînt *bioxidul de plumb*, PbO_2, şi *bioxidul de mangan*, MnO_2. Aceştia sînt oxizii unor metale tetravalente şi corespund deci formulelor, $Pb^{4+}\ 2O^{2-}$ sau $Mn^{4+}\ 2O^{2-}$.

Peroxidul de hidrogen sau *apa oxigenată*, H_2O_2, se formează prin tratarea peroxidului de sodiu sau peroxidului de bariu cu un acid diluat, de ex. cu acid sulfuric:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + H_2O_2$$

$$BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2$$

Se obține astfel o soluție de peroxid de hidrogen în apă, care se distilă spre a fi separată de săruri. Distilatul conține cîteva procente de peroxid de hidrogen în apă. Prin distilare fracționată se pot obține soluții mai concentrate sau chiar peroxid de hidrogen pur. La distilarea și conservarea peroxidului de hidrogen pur sau a soluțiilor sale concentrate trebuie să se evite introducerea accidentală de compuși organici ușor oxidabili. Aceștia provoacă o reacție puternică, uneori chiar explozivă.

Peroxidul de hidrogen pur este un lichid vîscos, incolor, cu p.f. 158° (la presiunea atmosferică). Pentru a evita descompunerea, peroxidul de hidrogen se distilă sub presiune redusă. În aceste condiții punctul de fierbere scade, cu atît mai mult cu cît presiunea este mai joasă.

Peroxidul de hidrogen se găsește în comerț sub forma unei soluții de 30% (numită perhidrol). În farmacie se utilizează ca dezinfectant, în soluție de 3%.

Proprietăți chimice. 1. *Descompunerea spontană (de la sine).* Peroxidul de hidrogen se descompune foarte ușor, cu degajare de căldură, în apă și oxigen atomic; atomii de oxigen se combină cîte doi și dau oxigen molecular:

$$H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$$

$$2\ O \longrightarrow O_2$$

Ca multe alte reacții, reacția aceasta este mult accelerată de căldură. La temperatura camerei, peroxidul de hidrogen este stabil, sau mai corect se descompune atît de încet încît reacția nu poate fi observată. Descompunerea este accelerată mult de catalizatori, cum sînt unele metale fin divizate (Pt, Ag) sau o substanță din organismele vii, numită *catalază*. Bazicitatea sticlei obișnuite descompune de asemenea peroxidul de hidrogen. De aceea soluțiile mai concentrate de peroxid de hidrogen se conservă în sticle acoperite în interior cu un strat de parafină sau în recipiente de polietenă. Unele substanțe, cum sînt fosfatul de sodiu (de fapt ionul de fosfat din acest compus) încetinesc mult descompunerea peroxidului de hidrogen (îl stabilizează).

2. *Reacții de oxidare.* Peroxidul de hidrogen poate ceda oxigen multor substanțe pe care le oxidează. El este deci un *agent oxidant*. O soluție de

acid iodhidric (sau o soluţie de iodură de potasiu, acidulată cu acid clorhidric sau sulfuric), tratată cu peroxid de hidrogen, pune în libertate iod:

$$2\ HI + H_2O_2 \longrightarrow I_2 + 2\ H_2O$$

Sulfura de plumb, neagră, este transformată în sulfat de plumb, alb:

$$PbS + 4\ H_2O_2 \longrightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

Peroxidul de hidrogen transformă acidul azotos, HNO_2, în acid azotic, HNO_3, acidul sulfuros, H_2SO_3, în acid sulfuric, H_2SO_4, şi fierul bivalent în fier trivalent.

Peroxidul de hidrogen oxidează multe substanţe organice. Pe această proprietate se bazează utilizarea peroxidului de hidrogen ca agent de decolorare sau albire pentru păr, blănuri şi fibre textile.

3. *Reacţii de reducere.* Interesant este faptul că peroxidul de hidrogen poate ceda hidrogen anumitor substanţe, punînd în libertate oxigen. În aceste reacţii, peroxidul de hidrogen se comportă ca un *agent reducător.* Oxidul de argint (brun), precipitat din soluţia de azotat de argint cu NaOH, este transformat de peroxidul de hidrogen în argint metalic, fin divizat (negru):

$$Ag_2O + H_2O_2 \longrightarrow 2\ Ag + H_2O + O_2$$

Oxigenul care se degajă poate fi recunoscut cu surceaua de brad, în eprubeta în care se face experienţa (p. 100).

SCURT ISTORIC

Hidrogenul a fost izolat întîia oară de englezul *Henry Cavendish*, în anul 1766, din metale şi acizi. Mai înainte fusese observat de Paracelsus, în secolul al 16-lea, şi de Robert Boyle, în secolul al 17-lea.

Oxigenul a fost obţinut de englezul *Joseph Priestley*, în anul 1774, din oxid de mercur prin încălzire. Priestley a perfecţionat metoda, folosită şi în prezent, de a culege gazele într-un vas umplut cu un lichid, răsturnat peste un recipient conţinînd acelaşi lichid (aşa numita „cuvă pneumatică"). Perfecţionarea lui Priestley a constat în folosirea mercurului în locul apei. Aceasta permite să se izoleze şi gaze solubile în apă, ca acidul clorhidric, bioxidul de sulf şi amoniacul.

Rolul oxigenului în arderi şi în întreţinerea vieţii a fost explicat pentru prima oară de francezul *Antoine Lavoisier* (1743—1794). El a dat o nouă interpretare unor fenomene cunoscute de mult, punînd astfel bazele chimiei moderne. Încălzind mercur (în exces), un timp mai lung, cu o cantitate limitată de aer, el a arătat că numai aproximativ 1/5 din volumul aerului se combină cu mercurul. Gazul rămas necombinat cu mercurul nu întreţine arderea, nici viaţa, şi a fost numit azot. Folosind în mod consecvent balanţa, Lavoisier a arătat că greutatea cîştigată de elementul ars corespunde celei pierdute de aer. Greutatea totală a vasului în care s-a petrecut reacţia nu variază. Observaţii de acest fel au condus pe Lavoisier la formularea exactă a legii conservării masei (întrevăzută înainte de omul de ştiinţă şi literatul rus *Mihail Vasilievici Lomonosov*). Lavoisier a preparat hidrogen trecînd vapori de apă peste fier încălzit la roşu şi a stabilit compoziţia apei, determinată mai tîrziu cu precizie de *Dumas*, în 1843.

OXIDARE ŞI REDUCERE

Extinderea noţiunii de oxidare. La început se înţelegea prin *oxidare*, îmbogăţirea în oxigen a unui element sau a unui compus. Sînt oxidări reacţiile care au loc în timpul arderilor în oxigen sau în aer, de ex.:

$$2\ H_2 + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O$$

$$2\ Fe + O_2 \longrightarrow 2\ FeO$$

$$4\ FeO + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3$$

Oxigenul necesar unei oxidări poate proveni fie din moleculele de oxigen, ca în reacţiile de mai sus, fie din compuşi oxigenaţi:

$$3\ H_2 + Fe_2O_3 \longrightarrow 3\ H_2O + 2\ Fe$$

$$C + PbO \longrightarrow CO + Pb$$

Compuşii oxigenaţi capabili de a ceda oxigen altor compuşi se numesc *agenţi oxidanţi* (de ex. Fe_2O_3 şi PbO, în cele două reacţii de mai sus). Compuşii capabili de a accepta oxigen de la molecule O_2 sau de la compuşi oxigenaţi se numesc *agenţi reducători*, de ex. C, H_2, FeO şi Fe, în reacţiile de mai sus.

Orice oxidare este însoţită de o *reducere:* unul din reactanţi se oxidează, iar celălalt se reduce; în ansamblul ei, orice reacţie de acest fel este o *oxido-reducere.*

Prin extindere au fost numite oxidări şi reacţiile în care nu intervine oxigenul, dar în care un element (liber sau combinat) îşi măreşte valenţa faţă de un element electronegativ, de ex.:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ HCl$$

$$Fe + S \longrightarrow FeS$$

$$Fe + Cl_2 \longrightarrow FeCl_2$$

$$2\ FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\ FeCl_3$$

Se numesc reduceri reacţiile inverse, în care un element îşi micşorează valenţa faţă de un element electronegativ.

Oxido-reducerile ca reacţii de transfer de electroni. Potrivit definiţiei de mai sus, arderea sodiului în clor:

$$2\ Na + Cl_2 \longrightarrow 2\ NaCl$$

este o oxido-reducere; sodiul se oxidează, iar clorul se reduce.

Se produce un transfer de electroni; sodiul pierde electroni, iar clorul se îmbogăţeşte în electroni. Transferul de electroni apare clar, dacă ne imaginăm reacţia descompusă în două procese consecutive:

$$2\ Na\cdot \longrightarrow 2\ Na^+ + 2\ e^- \text{ (oxidare)}$$

$$2\ e^- + :\ddot{Cl}—\ddot{Cl}: \longrightarrow 2\ :\ddot{Cl}:^- \text{ (reducere)}$$

Sumă: $2\ Na\cdot + :\ddot{Cl}—\ddot{Cl}: \longrightarrow 2\ Na^+\ 2\ :\ddot{Cl}:^-$

Firește, în reacţiile de acest fel electronii nu apar liberi, ci se transferă de la o particulă la alta.

Un asemenea transfer de electroni are loc şi în reacţiile, formulate mai sus, ale ferului cu sulful sau cu clorul, precum şi în oxidarea clorurii feroase la clorură ferică:

$$2\ (Fe^{2+}\ 2Cl^-) + Cl_2 \longrightarrow 2\ (Fe^{3+}\ 3Cl^-)$$

Clorură feroasă — Clorură ferică

Oxidarea în acest proces este:

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

Pe baza acestor exemple putem introduce următoarele noi definiţii: *oxidarea este o pierdere de electroni, reducerea este o îmbogăţire în electroni,* a unui atom sau a unei grupe de atomi.

Să ne amintim de electrolizele descrise anterior (p. 80). În orice electroliză, la anod (electrodul pozitiv) are loc o pierdere de electroni, o oxidare; la catod (electrodul negativ) are loc un cîştig de electroni, o reducere. De ex. la electroliza sulfatului de cupru, cu electrozi de cupru, la anod atomi de Cu trec în ioni Cu^{2+} (se oxidează); la catod ionii Cu^{2+} trec în Cu metalic (se reduc).

La prima vedere s-ar părea că definirea oxidării şi reducerii prin transfer de electroni se aplică numai la reacţii în care apar sau dispar ioni. În realitate definiţia aceasta se aplică şi la reacţii între molecule covalente, numai că, în acest caz, transferul de electroni este însoţit şi de transferul unor protoni sau altor ioni.

EXERCIŢII

1. Ce valenţă are metalul în următorii oxizi: *a.* Ag_2O; *b.* HgO; *c.* Al_2O_3; *d.* MnO_2; *e.* V_2O_5; *f.* CrO_3; *g.* Mn_2O_7; *h.* OsO_4?

2. Se descompun prin încălzire cantităţi egale din următorii oxizi: Ag_2O, Cu_2O, HgO. Aranjaţi formulele acestor oxizi în ordinea crescîndă a cantităţilor de oxigen degajat.

3. Ce cantitate de clorat de potasiu este necesară pentru a prepara un litru oxigen, măsurat la 25° și 0,9 atm?

4. La trecerea unui litru de oxigen printr-un aparat în care se produc descărcări electrice, se obține un amestec de gaze care conține 3% ozon (în volume). Care este volumul total al gazelor obținute?

5. Cîți litri de gaz, la 0° și 1 atm, conținînd 1% ozon în volume, sînt necesari pentru a pune în libertate 2,54 g iod din iodura de potasiu?

6. Trecînd 10 litri aer printr-un tubușor ce conține o substanță care reține apa, greutatea tubușorului crește cu 120 mg. Aerul saturat cu vapori de apă conține la aceeași temperatură 15 g apă la $1m^3$. Care este umiditatea relativă?

7. Ce cantitate de sulfat de cupru cristalizat cu 5 molecule de apă trebuie să luăm pentru a obține 8 g de substanță anhidră?

8. Cîți cm^3 de oxigen, la 0° și 1 atm., se pot obține prin descompunerea termică sau catalitică a 100 g soluție 3,4% de apă oxigenată?

9. Cît minereu de fer, conținînd 48% Fe_3O_4, trebuie să luăm pentru a obține 1 tonă fer, presupunînd că se obține doar 90% din metalul conținut în minereu?

CAPITOLUL XI

DESPRE SOLUȚII

Concentrații. Se numește *soluție* un amestec omogen (p. 12) constituit din două sau mai multe substanțe. Ne ocupăm aici de soluții în care *dizolvantul* sau *solventul* este lichid, iar substanța dizolvată sau *solvatul* este solid sau gazos.

Sînt mai multe moduri de a exprima *concentrația* unei soluții, adică raportul între cantitatea de solvat și solvent. Se poate de ex. indica numărul de grame de solvat la 100 g de soluție *(procente de masă)* sau de grame de solvat la 100 ml de soluție *(procente de volum).* Un mod de exprimare a concentrației, adeseori utilizat, este *concentrația molară,* sau *molaritatea* soluției, anume moli de solvat la 1 litru de soluție. Alteori este necesar să se indice numărul de moli de substanță conținut în 1 000 g de solvent, așa-numita *concentrație molală* sau *molalitate.*

Concentrația soluțiilor de gaze în lichide se exprimă, de obicei, în volume de gaz dizolvat la un litru de lichid.

Solubilitatea. Un lichid dizolvă, la o temperatură dată, o cantitate limitată dintr-o substanță. Concentrația maximă ce poate fi atinsă de un solvat într-un solvent, la o anumită temperatură, se numește *solubilitatea* sa. Soluția ce conține concentrația maximă dintr-un solvat, la o temperatură dată, și care poate deci exista în prezența unui exces de solvat, fără a-l mai dizolva, se numește o *soluție saturată.*

Solubilitatea substanțelor variază mult cu natura lor, cu a solventului, și cu temperatura. O soluție apoasă de clorură de sodiu este saturată la 20° cînd conține 358 g NaCl la 1 litru. Solubilitatea clorurii de sodiu nu variază decît puțin cu temporatura. Alte substanțe cum sînt azotatul de sodiu, de potasiu, de amoniu, cloratul de sodiu etc. au solubilități mici la rece și mari la cald. Am văzut în alt loc (p.16) cum se folosește această proprietate pentru purificarea substanțelor.

Unele substanțe sînt foarte puțin solubile în apă. Așa de ex. solubilitatea iodurii de argint este de numai 3×10^{-6} g/l. Asemenea substanțe pot fi considerate, pentru multe scopuri, ca *insolubile.*

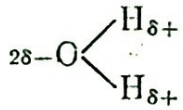
Dizolvarea se datorează faptului că între moleculele solventului și particulele solvatului se stabilesc forțe slabe de atracție. Particulele solvatului

sînt *solvatate*, în soluție. Forțele acestea slabe diferă cu natura solventului și a solvatului.

În cazul unui cristal compus din molecule neutre, legate între ele în cristal prin forțe de atracție moleculare slabe, dizolvarea se datorează faptului că forțe de aceeași natură se stabilesc și între moleculele solvatului și ale solventului. Ca exemplu vom numi dizolvarea iodului (p. 128) și a sulfului (p. 58), compuși din molecule I_2 sau S_8 în solvenți cum sînt sulfura de carbon, CS_2, sau tetraclorura de carbon, CCl_4 și în hidrocarburi ca benzenul, C_6H_6. Iodul și sulful nu se dizolvă însă în apă, pentru că forțele de atracție moleculară ce emană de la ele sînt prea slabe pentru a despărți moleculele de apă, legate între ele prin legături de hidrogen (p. 109).

Substanțele care conțin grupe OH, fie ionizate cum este cazul la hidroxizi ca NaOH, sau neionizate, cum sînt substanțele organice numite alcooli, se dizolvă în apă grație proprietății lor de a forma legături de hidrogen cu moleculele apei (p. 109). Zahărul obișnuit (zaharoza) este compus din molecule mari, posedînd opt grupe OH. Solubilitatea zahărului se datorează solvatării acestor grupe prin legături de hidrogen cu moleculele apei. Substanțele de acest tip nu se dizolvă în solvenți ca sulfura sau tetraclorura de carbon și benzenul care nu dezvoltă legături de hidrogen.

Substanțele ce cristalizează în rețele ionice, ca NaCl, KBr, KNO_3 Na_2SO_4 etc., sînt solubile în apă. Faptul acesta se explică astfel. În molecula de apă, atomul de oxigen, mai electronegativ decît atomul de hidrogen, atrage mai puternic spre el electronii legăturilor covalente O—H. Din cauza aceasta sarcina celor doi electroni ce formează o legătură O—H este repartizată neegal între atomul de oxigen și cel de hidrogen. În molecula apei există deci sarcini electrice mici, mult mai mici decît sarcina elementară a electronului (ceea ce se notează cu litera grecească δ).



Aceste sarcini, egale și de semn contrar, formează ceea ce se cheamă un *dipol electric*. Moleculele în care există astfel de sarcini mici se numesc *molecule polare*, iar legăturile sînt *legături covalente polare*. Deși în moleculă apar sarcini electrice mici, molecula în ansamblu este neutră, deoarece sarcinile se compensează, din punct de vedere electric, în interiorul ei. Aceasta înseamnă că un corp, chiar dacă este constituit din molecule polare, nu poate fi în ansamblu încărcat cu sarcini electrice reprezentînd fracțiuni din sarcina elementară.

Ionii, atît cei pozitivi cît și cei negativi, se înconjoară cu moleculele de apă, se solvatează, prin legături *ioni-dipoli*. Aceste legături sînt uneori destul de puternice pentru a învinge atracțiile electrostatice care unesc ionii în cristalele ionice. În acest caz cristalul se dizolvă. Cînd atracțiile electrostatice din cristal sînt mai puternice, cum este cazul la cristalele de AgCl, AgBr, AgI și altele, substanțele respective sînt insolubile în apă.

Cristalele compuse din rețele atomice, în care toți atomii sînt legați între ei prin covalențe, cum sînt cristalele de carbon (diamant, grafit), de

fosfor negru sau de siliciu, sînt insolubile în toți solvenții. În cazul acesta solventul ar trebui să rupă covalențele, ceea ce nu este posibil fără a modifica natura chimică a substanței. De aceea nu există solvenți capabili să dizolve fizic cristalele atomice.

Solubilitatea gazelor în lichide. Solubilitatea gazelor în lichide crește cu presiunea; spre deosebire de solubilitatea solidelor (și lichidelor) ea scade cu temperatura.

Diferitele gaze au solubilități diferite în lichide. Un litru de apă de 0° dizolvă, la presiunea de 1 atm, următoarele volume de gaze:

17 ml H_2, 23 ml N_2, 49 ml O_2, 53 ml Ar, 1710 ml CO_2, 5820 ml NH_3

Se numește *coeficient de absorbție*, la o anumită temperatură, volumul de gaz în ml dizolvat, la presiunea de 1 atm, într-un litru de lichid, la acea temperatură.

La temperatură constantă, *volumul de gaze care se dizolvă într-un litru de solvent este proporțional cu presiunea.* Legea aceasta, numită *legea lui Henry*, este valabilă numai pentru gaze greu solubile și pentru concentrații mici de gaz în soluție. Ea nu este valabilă pentru gaze ușor solubile, ca CO_2, NH_3, SO_2 și HCl.

Dacă se dizolvă într-un lichid un amestec de gaze (v. p.73), legea de mai sus se modifică astfel: *volumul din fiecare gaz, care se dizolvă într-un litru de solvent, este proporțional cu presiunea sa parțială (legea lui Dalton).* Să considerăm de ex. un amestec de gaze, aerul. Cele trei gaze principale din aer sînt azotul (78%), oxigenul (21%) și argonul (1%). În aer de 1 atmosferă, presiunile parțiale ale celor trei gaze sînt deci:

0,78 atm N_2 0,21 atm O_2 și 0,01 atm Ar

Volumele de gaze din aer, dizolvate în 1 l (=1 000 ml) apă, la 0° și 1 atm, vor fi, ținînd seama de coeficienții de absorbție de mai sus:

Azot:	23 × 0,78 =	18,72 ml	= 63,3%
Oxigen:	49 × 0,21 =	10,29 ml	= 34,9
Argon:	53 × 0,01 =	0,53 ml	= 1,8
Volumul gazului dizolvat:		29,54 ml	100,0

După cum se vede, aerul dizolvat în apă conține considerabil mai mult oxigen decît aerul atmosferic, fapt important pentru viața animalelor și plantelor acvatice.

Cînd barbotăm un gaz inert, prin soluția unui alt gaz într-un lichid, primul gaz deslocuiește pe al doilea. Astfel putem goni în întregime oxigenul, și chiar gaze mai solubile ca bioxidul de carbon, CO_2 și amoniacul, NH_3, din soluțiile lor apoase, prin barbotare de azot sau argon prin aceste soluții. De asemenea, la fierberea acestor soluții, gazele dizolvate sînt gonite în întregime. Nu putem deslocui însă din soluțiile lor apoase, gazele

care formează combinații chimice cu apa, ca HCl, HBr și HI. Cînd fierbem soluția unui hidracid (HCl, HBr și HI) gazul nu este gonit, ci distilă soluția acidului.

Urcarea punctului de fierbere și depresiunea punctului de topire al soluțiilor. Soluțiile substanțelor nevolatile au puncte de fierbere mai ridicate decît solventul pur. Urcarea punctului de fierbere al unei soluții diluate este proporțională cu concentrația molală a soluției. Zaharoza (zahărul obișnuit) este o substanță cu masa moleculară 342. O soluție care conține 34,2 g (sau 1/10 mol) zaharoză la 1 000 g apă fierbe (la presiunea de 1 atm) la 100,052°. O soluție de concentrație dublă (68,4 g = 1/5 mol zaharoză în 1 000 g apă) fierbe la 100, 104°; o soluție care conține 17,1 g (1/20mol) zaharoză la 1 000 g apă fierbe la 100,026° etc. Ureea este o substanță organică, cu masa moleculară 60. O soluție de 6,0 g uree (1/10 mol) la 1 000g apă fierbe la 100,052°; o soluție de concentrație dublă fierbe la 100,104° etc.

Urmează din aceste exemple și din multe altele că natura substanței dizolvate este indiferentă. Urcarea punctului de fierbere este proporțională cu numărul de moli de substanță dizolvată, nu cu natura substanței (urcarea depinde și de natura solventului). Se numește *urcare molală a punctului de fierbere* sau *constanta ebulioscopică* a unui solvent, urcarea care s-ar produce la dizolvarea unui mol dintr-o substanță oarecare în 1 000 g din acel solvent.

Constanta ebulioscopică, K_e, a apei este, după cele de mai sus, 0,52°. În mod similar s-a găsit că pentru alcool, $K_e = 1{,}15°$; pentru benzen, $K_e = 2{,}57°$.

Cunoscînd constanta ebulioscopică a unui solvent, putem determina masa moleculară necunoscută, M, a unei substanțe, solubilă în acel solvent. Dacă dizolvăm g_s grame din această substanță în g_d grame de solvent și găsim că punctul de fierbere al acestei soluții este t_s, în timp ce punctul de fierbere al solventului pur (la aceeași presiune) este t_d, putem afla M cu ajutorul următoarei ecuații:

$$t_s - t_d = K_e \frac{1000\ g_s}{M g_d} \text{ sau } M = K_e \frac{1000\ g_s}{(t_s - t_d)\ g_d} \qquad (1a)$$

Metoda ebulioscopică pentru determinarea masei moleculare este mult utilizată în practică. Se folosesc termometre care permit să se determine diferența punctelor de fierbere ale soluției și solventului pur, cu o precizie de cel puțin 0,001°.

Un fenomen similar s-a observat la determinarea punctelor de topire ale soluțiilor. Acestea sînt mai scăzute decît punctul de topire al solventului pur. În mod similar, *depresiunea punctului de topire al soluției* este proporțională cu concentrația molală a soluției. Se numește *depresiune molală a punctului de topire* sau *constantă crioscopică*, K_t, a unui solvent, depresiunea produsă de un mol dintr-o substanță la dizolvarea în 1 000 g solvent. Constanta crioscopică a apei este 1,87°: a benzenului este 5,12°.

Cunoscînd constanta crioscopică a unui solvent putem determina masa moleculară a unei substanțe procedînd la fel ca în cazul metodei ebulioscopice, și folosindu-ne de o formulă asemănătoare:

$$M = K_t \frac{1000\ g_s}{(t_d - t_s)\ g_d} \qquad (1b)$$

În această formulă t_d este punctul de topire al solventului pur; t_s este punctul de topire al soluției; g_s și g_d au aceeași semnificație ca la metoda ebulioscopică.

Osmoza și presiunea osmotică. Cînd două soluții de concentrație inegală (sau o soluție și solventul pur) sînt separate printr-o *membrană semipermeabilă* (adică o membrană care permite trecerea moleculelor solventului, nu însă ale solvatului) atunci soluția concentrată se diluează, iar cea diluată se concentrează (volumul soluției concentrate crește, iar al celei diluate scade; la fel și al solventului pur); se produce *osmoză*.

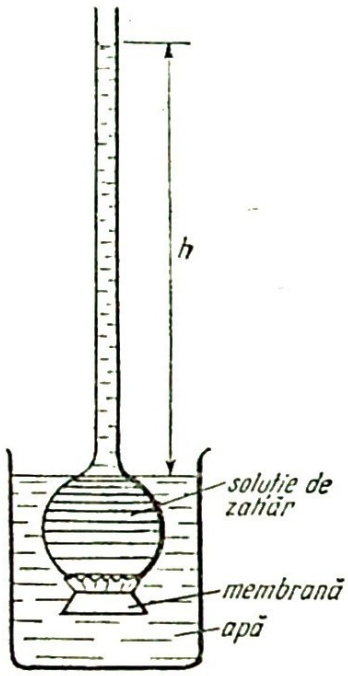


Fig. 40. Celulă osmotică cu membrană naturală.

O *celulă osmotică* este reprezentată în fig. 40. Drept membrană semipermeabilă se folosește o bășică de porc, legată etanș cu sfoară de marginea pîlniei. În pîlnie se introduce o soluție concentrată de zahăr, iar în paharul exterior apă. La începutul experienței cele două lichide sînt la același nivel. După cîteva ore, lichidul se urcă în tubul pîlniei pînă la un anumit nivel. Lichidul din pîlnie este deci supus unei *presiuni osmotice*. Cînd soluția atinge înălțimea h, presiunea hidrostatică a acestei coloane de lichid este egală cu presiunea osmotică a soluției din pîlnie. Din înălțimea coloanei de lichid, h, putem deci deduce presiunea osmotică.

Membranele animale nu sînt membrane semipermeabile perfecte, în special pentru substanțe cu molecule mici. Mai bune sînt membranele de cianoferat (II) de cupru, $Cu_2[Fe(CN)_6]$, obținut din cianoferat (II) de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$ și sulfat de cupru. Cianoferatul (II) de cupru este o substanță de culoare brună, insolubilă în apă. Rezistența mecanică a acestei substanțe este foarte mică. De aceea se îmbibă un vas de porțelan poros sau de lut nezmălțuit cu o soluție de cianoferat (II) de potasiu și apoi se înmoaie acest vas într-o soluție de sulfat de cupru. Cianoferatul (II) de cupru se precipită în porii vasului. Vasul astfel pregătit se pune în legătură etanșă cu un tub de sticlă, vertical, ca în fig. 40, sau cu un manometru de mercur. Cu asemenea aparate sau altele mai perfecționate se pot măsura presiuni osmotice foarte mari, pînă la 270 atm.

Osmoza se datorează tendinței solvatului de *a difuza* în solvent, la fel cum moleculele unui gaz tind să difuzeze în alt gaz (v.p.67). Dacă pe fundul unui cilindru vertical, umplut cu apă, depunem, cu ajutorul unei pîlnii cu coadă lungă, o soluție concentrată de sulfat de cupru, avînd grijă ca cele două lichide să nu se amestece mecanic, observăm după un timp mai lung o pă-

trundere sau difuzare a stratului inferior colorat în stratul superior incolor. După un timp foarte lung, soluţia devine omogenă (are aceeaşi concentraţie în tot cuprinsul ei). Difuziunea sulfatului de cupru se datorează mişcărilor proprii ale ionilor acestei substanţe printre moleculele solventului. Difuziunea are loc în două sensuri contrare: moleculele de apă difuzează în stratul de soluţie şi ionii din soluţie difuzează în stratul de apă. Există deci o presiune de difuzare a ionilor (sau moleculelor) în solvent şi o presiune dirijată în sens contrar, de diluare a soluţiei cu molecule ale solventului. Cînd prima mişcare este împiedicată de membrana semipermeabilă, are loc numai mişcarea moleculelor solventului, prin membrană, în soluţia concentrată.

Prin diferite măsurători, efectuate cu substanţe neionizate, cum este de ex. zaharoza s-au stabilit legile presiunii osmotice. S-a găsit astfel că, la temperatura constantă, presiunea osmotică creşte proporţional cu concentraţia. Dacă notăm presiunea osmotică cu p şi concentraţia (în moli la litru) cu c, ajungem la relaţia:

$$\frac{p}{c} = \text{constant} \qquad (2)$$

Concentraţia, c, fiind invers proporţională cu volumul, v, al soluţiei, este valabilă, la temperatură constantă, expresia:

$$p\,v = \text{constant}$$

După cum se vede, această ecuaţie este analogă cu legea Boyle-Mariotte a gazelor.

Presiunea osmotică variază cu temperatura şi anume creşte cînd se ridică temperatura. Măsurători de presiuni osmotice, la diferite temperaturi, au arătat că presiunea osmotică variază direct proporţional cu temperatura absolută, adică:

$$\frac{p}{T} = \text{constant} \qquad (3)$$

Această expresie corespunde legii lui Charles a gazelor. (Legile de mai sus, privind presiunea osmotică, sînt valabile numai pentru soluţii diluate; la soluţii concentrate se observă abateri, întocmai ca în cazul gazelor la temperaturi joase şi presiuni mari.)

S-a ajuns astfel la concluzia că, *presiunea osmotică a unei soluţii (diluate) este egală şi variază în acelaşi mod cu temperatura ca presiunea pe care ar exercita-o substanţa dizolvată, dacă ar fi gazoasă şi ar ocupa un volum egal cu al soluţiei.*

Analogia aceasta între gaze şi soluţii a condus la o aplicaţie practică importantă: din măsurarea presiunii osmotice se pot determina mase moleculare ale substanţelor dizolvate, la fel cum se determină aceste mărimi pe baza legilor gazelor.

Fenomene osmotice în organismele vii. Celulele din organismele vii sînt înconjurate de membrane semipermeabile. Se înţelege că fenomenele osmotice sînt de mare importanţă în fiinţele vii. Astfel celulele roşii ale sîngelui sînt impermeabile pentru clorura de sodiu,

dar permeabile pentru apă. Dacă se introduc celule roșii într-o soluție de clorură de sodiu a cărei presiune osmotică este mai mare decît aceea a soluției din interiorul celulelor (*soluție hipertonică*), atunci difuzează apă din celule în exterior și celulele se zbîrcesc. Introduse într-o soluție mai diluată (*soluție hipotonică*) sau în apă curată, celulele roșii ale sîngelui se umflă cu apă pînă ce membrana lor plesnește și conținutul lor se varsă în soluția înconjurătoare.

Două soluții care au aceeași presiune osmotică, indiferent de natura substanțelor dizolvate, se numesc *soluții izotonice*. Lichidul sîngelui în care sînt suspendate celulele roșii, *plasma sanguină*, este izotonic cu o soluție de clorură de sodiu de 0,86% (*soluție fiziologică* de clorură de sodiu). Cînd se injectează soluții de medicamente în sînge, acestea trebuie să fie izotonice cu plasma sanguină.

Fenomenele osmotice sînt importante și pentru viața plantelor. În mod normal, apa pe care plantele o extrag prin rădăcinile lor din pămînt este hipotonică față de sucul din celule. Cum pereții celulelor sînt semipermeabili, datorită unei căptușeli cu o substanță cu structură complicată numită protoplasmă, celulele se umflă cu apă. Presiunea osmotică mare ce domnește în celulele vegetale ale plantelor tinere, verzi, determină rigiditatea lor. Fenomenul se numește *turgescență*. Cînd celulele vegetale pierd, prin evaporare, mai multă apă decît pătrunde dinafară prin osmoză, plantele își pierd rigiditatea, se vestejesc.

Determinarea masei moleculare la soluțiile electroliților. Determinarea masei moleculare, prin metoda crioscopică, ebulioscopică sau osmotică, dă rezultate corecte la substanțe neionizate, compuse din molecule covalente, ca zahărul sau ureea. Aplicate la substanțe care, în soluție apoasă, sînt constituite din ioni, adică la acizi, baze și săruri (electroliți), metodele acestea dau valori mult mai mici decît cele prevăzute.

Se credea, în secolul trecut, că clorura de sodiu este compusă din molecule NaCl. Masa moleculară a clorurii de sodiu ar fi trebuit să fie, în acest caz, egală cu suma maselor atomice: 23+35,5 = 58,5. În realitate masa moleculară găsită experimental este aproximativ de 2 ori mai mică. Raportul între masa ipotetică calculată, $M°$, și cea efectiv găsită, M, a fost numit factorul $i = M°/M$.

La substanțe ca NaCl, KCl, $NaNO_3$, $MgSO_4$ etc. i este puțin mai mic decît 2 și se apropie cu atît mai mult de 2 cu cît soluția este mai diluată. La o altă grupă de substanțe, cum sînt K_2SO_4, $CaCl_2$, $NaHSO_4$ etc. i tinde către 3; la cianoferatul (III) de potasiu, $K_3[Fe(CN)_6]$, i tinde către 4; în sfîrșit la cianoferatul (II) de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, i tinde către 5 (în soluții diluate).

Explicația acestei anomalii aparente rezidă în faptul că toate aceste săruri sau electroliți nu sînt compuși din molecule, ci din ioni. Depresiunea punctului de topire, urcarea punctului de fierbere și presiunea osmotică sînt proporționale cu *numărul particulelor* mișcîndu-se liber în soluție și sînt independente de natura lor (cationi, anioni sau molecule neutre). Deci substanțele formulate mai sus (și altele) compuse din doi ioni prezintă factorul i egal aproximativ 2, cele compuse din 3 ioni au i egal aproximativ 3 etc.

Factorii i nu sînt riguros egali cu 2,3,4 etc. pentru că, în soluție, o parte din ionii de semn contrar se asociază formînd perechi de ioni, sau asociații de mai mulți ioni, care se desfac și se relac necontenit. Proporția de perechi de ioni este cu atît mai mare cu cît soluția este mai concentrată. Astfel la o soluție de KCl 0,1 molală $i = 1,86$; iar la o soluție 0,01 molală, $i = 1,96$.

EXERCIȚII [1]

1. Ce cantitate de hidroxid de potasiu (KOH) este necesară pentru a prepara 1 litru de soluție 29%, a cărei densitate este 1,28 g/ml?

2. Cîte grame de acid sulfuric 100% sînt necesare pentru a prepara 500 ml soluție molară?

3. O soluție conținînd 585 g hidroxid de sodiu (NaOH) la litru are densitatea 1,44. Care este compoziția în procente?

4. Se amestecă 100 g soluție 10% acid sulfuric cu 300 g soluție 15% acid sulfuric. Care este concentrația procentuală a soluției rezultate?

5. Se amestecă 10 g soluție 20% acid clorhidric cu 30 g soluție 15% hidroxid de sodiu.

a. Soluția rezultată este acidă sau bazică?

b. Care este compoziția procentuală a soluției finale? (Rezultatele se vor calcula cu două zecimale.)

6. Într-o sticlă cu pereți groși umplută pe jumătate cu o soluție molară de apă oxigenată se introduce o cantitate mică de catalizator, care descompune apa oxigenată în oxigen și apă. Se astupă repede sticla cu un dop, care se leagă strîns de gîtul sticlei.

a. Scrieți ecuația chimică a reacției.

b. Care este presiunea, la 0°, în interiorul sticlei, după ce toată apa oxigenată s-a descompus? (În calcule se va considera că oxigenul nu se dizolvă în apă.)

7. Prin dizolvarea unei cantități de 85 g dintr-o substanță în 1 000 g apă, se observă o creștere a punctului de fierbere de 0,374°. Care este masa moleculară a substanței dizolvate?

8. La dizolvarea unei cantități de 25 g dintr-o substanță în 100 g benzen, punctul de topire al acestuia scade cu 0,703°. Care este masa moleculară a substanței?

9. Cu cît va crește punctul de fierbere al unei soluții care conține 7,5 g uree (CH_4ON_2) în 85 g apă?

10. Într-o celulă osmotică se introduce în interior o soluție ce conține 2,5 g glucoză ($C_6H_{12}O_6$) în 100 g apă. Ce concentrație, în g/100 g apă, trebuie să aibă o soluție de uree (CH_4ON_2) pusă în vasul exterior al celulei osmotice, pentru ca nivelul lichidului din interiorul celulei osmotice să rămînă constant și egal cu nivelul lichidului din exterior?

(*Indicație:* se vor calcula masele moleculare ale glucozei și ureei; soluțiile din vasul interior și din cel exterior trebuie să aibă aceeași molalitate.)

---

[1] În exercițiile care urmează, dacă nu se indică altfel, procentele reprezintă procente de masă.

CAPITOLUL XII

HALOGENII

Grupa VII a sistemului periodic cuprinde cinci elemente: fluorul, F, clorul, Cl, bromul, Br, iodul, I și astatinul, At (v.p.42—43). Primele patru se găsesc în natură. Ultimul a fost obținut numai pe cale artificială și este un element nestabil (radioactiv). Astatinul, produs pînă în prezent numai în cantități mici, a fost încă puțin studiat din punct de vedere chimic.

Halogenii formează molecule compuse din doi atomi, F_2, Cl_2, Br_2 și I_2. Nici unul dintre halogeni nu apare în formă moleculară, în natură, din cauză că moleculele halogenilor sînt extrem de reactive. Ele tind să treacă în forme mai stabile, în special în ioni de halogenuri.

După cum s-a arătat înainte, atomii halogenilor au șapte electroni în stratul lor de valență. Pentru a forma ioni, cu octet complet, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, fiecare atom are nevoie de un singur electron.

Starea naturală. Cea mai răspîndită combinație a fluorului este *fluorita* sau *fluorura de calciu*, CaF_2, insolubilă în apă. Un alt mineral conținînd fluor este *criolita*, o combinație complexă cu formula Na_3AlF_6.

Clorul se găsește sub formă de ioni de clorură, Cl^-, în apa de mare (circa 2%) alături de ionii Na^+, Mg^{2+} și K^+. Din apa de mare s-au depus prin evaporare, în epocile geologice trecute, imense depozite de sare, care au fost apoi acoperite de alte straturi ale scoarței pămîntului. Clorura de sodiu se obține din aceste zăcăminte prin exploatare minieră, în saline, sau, pentru nevoile industriei chimice, sub formă de soluție. Pentru aceasta se pompează apă în zăcămîntul de sare și se scoate soluția (v. fig. 41, p.127).

Bromul se găsește sub formă de ioni de bromură, Br^-, în apa de mare, însă în concentrație mult mai mică decît clorul (0,006% Br^-). Iodul se găsește în concentrație și mai mică în apa de mare, în cea mai mare parte sub formă de combinații organice în viețuitoarele marine. Cantități relativ mari de iod au fost descoperite în apele fosile care însoțesc petrolul.

Obținerea halogenilor. Singura metodă pentru a obține *fluorul* este prin electroliză. Drept electrolit servește hidrofluorura de potasiu, KHF_2, topită (obținută din fluorură de potasiu, KF și acid fluorhidric, HF). Electroliza se efectuează într-un aparat asemănător celui folosit la electroliza clorurii de sodiu topite (fig. 24, p. 80). Prepararea fluorului prezintă unele

dificultăți din cauza marii reactivități a acestui element.

Clorul se obține industrial, în foarte mari cantități, prin electroliza unei soluții concentrate de clorură de sodiu. Reacțiile chimice ce au loc la această electroliză sînt descrise în alt loc (p. 251). Simultan cu clorul se formează, la electroliza clorurii de sodiu în soluție apoasă, și hidroxid de sodiu. În consecință uzinele de clor produc simultan și hidroxid de sodiu (așa-numita sodă caustică).

În industrie se folosesc două procedee pentru producerea clorului și hidroxidului de sodiu, prin electroliză.

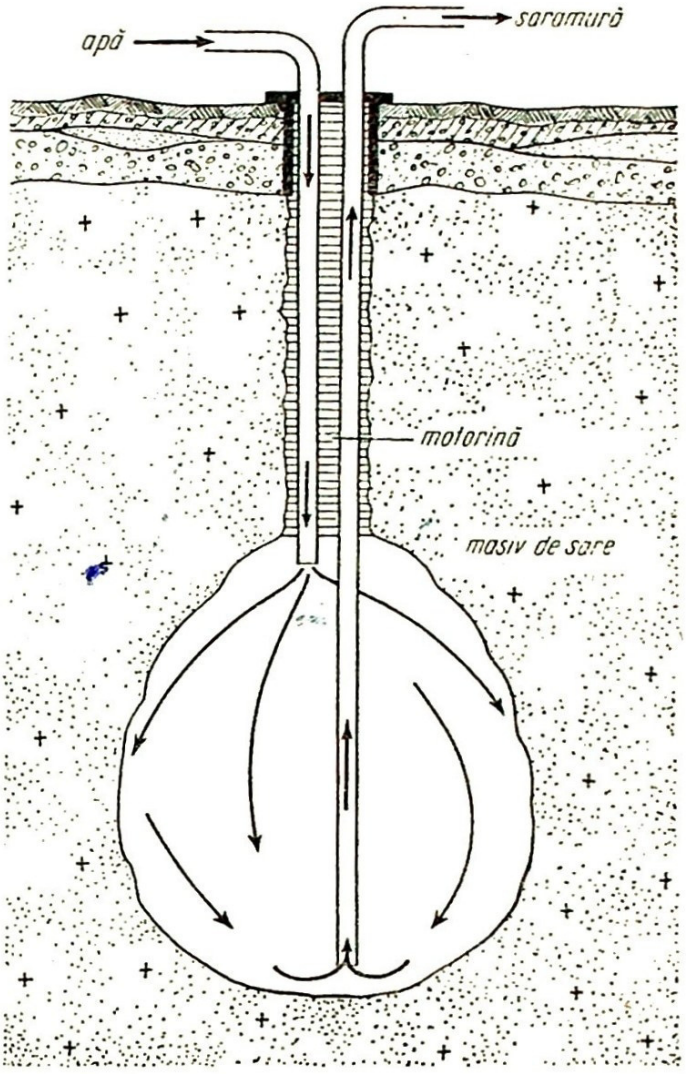


Fig. 41. Extragerea sării, din zăcăminte, sub formă de soluție concentrată.

a. Procedeul cu diafragmă. Clorul, care se degajă la anod, reacționează cu hidroxidul de sodiu care se acumulează în jurul catodului. De aceea este necesar să se despartă spațiul anodic de spațiul catodic printr-o *diafragmă*. Diafragma permite trecerea ionilor, care transportă curentul, dar oprește amestecarea soluțiilor din cele două spații. Drept diafragmă servește o pînză din fibre de azbest (un mineral ce nu este atacat de clor, nici de hidroxidul de sodiu). Diafragma este îmbibată, pentru a fi etanșă, cu sulfat de bariu (de asemenea inert față de Cl_2 și NaOH).

Anozii sînt făcuți din cărbune grafitat care nu este atacat de clor, iar catozii din sită de sîrmă de fer. Peste catod se așterne diafragma în modul indicat în fig. 42.

O asemenea celulă electrolitică funcționează continuu. Clorul și soluția de hidroxid de sodiu se scot, pe măsură ce se formează (v. figura), iar celula se alimentează cu soluția proaspătă de NaCl, pe măsură ce aceasta se consumă.

b. Procedeul cu catod de mercur nu necesită diafragmă, căci sodiul format se dizolvă în mercur sub forma unui aliaj lichid (amalgam de sodiu). Mercurul ce constituie catodul curge, în strat subțire, pe fundul celulei electrolitice, scurgîndu-se continuu într-o cuvă de fer. În aceasta are loc reacția sodiului cu apa, ducînd la hidroxid de sodiu. Mercurul rămas este reintrodus în circuit, cu ajutorul unei mici pompe. Clorul se degajă în spațiul superior al celulei.

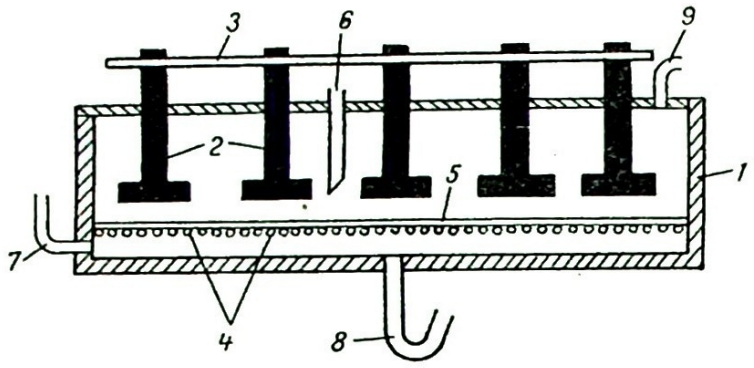


Fig. 42. Electroliză cu diafragmă:
1. vasul de electroliză; 2. anozi; 3. intrarea curentului; 4. catod de sită; 5. diafragmă; 6. intrarea electrolitului; 7. ieşirea hidrogenului; 9. ieşirea soluţiei de hidroxid; 8. ieşirea clorului.

Bromul şi iodul se obţin din bromuri sau ioduri de metale alcaline, prin deslocuire cu clor:

$$2\ NaBr + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2\ NaCl$$
$$2\ KI + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\ KCl$$

De fapt aceste două reacţii au loc între moleculele de clor şi ionii de brom sau de iod. Ionii metalelor alcaline nu iau parte la reacţie, de aceea este inutil să mai apară în ecuaţia chimică. Este deci mai simplu a formula aceste reacţii astfel:

$$2\ Br^- + Cl_2 \longrightarrow Br_2 + 2\ Cl^-$$
$$2\ I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2\ Cl^-$$

Clorul este, după cum reiese din aceste reacţii, un agent oxidant mai puternic decît bromul şi iodul. Altfel spus, clorul molecular, Cl_2, are o tendinţă mai mare de a trece în ioni Cl^-, decît bromul şi decît iodul. Bromul liberează, la fel ca şi clorul, iod molecular din ionii de iodură.

EXPERIENŢE. *a.* Peste o soluţie apoasă de NaBr, conţinută într-o eprubetă, se toarnă puţină apă de clor (soluţie de clor în apă). Soluţia se îngălbeneşte imediat datorită bromului pus în libertate. Se toarnă cîteva picături de sulfură de carbon, CS_2, sau de tetraclorură de carbon, CCl_4. Aceste lichide, nemiscibile cu apa şi mai grele decît ea, dizolvă bromul depunîndu-se sub forma unui strat, colorat galben-brun, pe fundul eprubetei.
b. Se repetă experienţa de mai sus cu o soluţie de KI. Stratul inferior de soluţie în CS_2 sau CCl_4 este colorat, în acest caz, violet.

Clorul mai poate fi obţinut din acid clorhidric, cu agenţi oxidanţi ca bioxidul de mangan sau permanganatul de potasiu.

Iodul poate fi pus în libertate din ioduri, în soluţie apoasă, la temperatura camerei, cu oxidanţi de felul apei oxigenate (p.112) sau ozonului (p.104).

Iodul, în cantităţi mici, în soluţie apoasă, colorează intens albastru o soluţie de amidon (scrobeală albă) în apă. Reacţia este folosită pentru recunoaşterea urmelor de iod.

Nu există nici un oxidant destul de puternic pentru a pune în libertate fluor, F_2, din ionii de fluor, F^-.

Proprietăţi fizice. *Fluorul* este un gaz incolor în strat subţire, galben-verzui în strat gros.

Clorul este un gaz galben-verzui, cu punctul de fierbere —34°C. Cînd este perfect uscat, clorul nu atacă ferul. De aceea clorul se conservă și se transportă în cilindri sau în vagoane cisternă de oțel. În aceste recipiente, clorul este lichid în cea mai mare parte. La presiunea de 1 atm, clorul se lichefiază la —34°; la 4 atm se lichefiază la 0° iar la 6 atm la 20°. În consecință, pentru lichefierea clorului este suficient ca el să fie comprimat la presiunea care corespunde temperaturilor indicate mai sus.

Cînd se scoate clor gazos dintr-un cilindru de clor, de ex. la 20°, presiunea rămîne de 6 atm pînă se vaporizează ultima picătură de lichid; apoi presiunea scade, pînă atinge presiunea exterioară. Presiunea care domnește deasupra unui lichid, așa-numita *presiune de vapori*, depinde numai de temperatură (și firește de natura substanței), dar este independentă de volumul recipientului în care este conținut lichidul. Dacă, menținînd temperatura constantă, mărim volumul deasupra lichidului (de ex. legînd recipientul cu lichid de un recipient vidat), presiunea rămîne neschimbată (atîta timp cît mai rămîne lichid de față); o parte din lichid se evaporă, pînă se atinge presiunea de vapori ce corespunde temperaturii respective.

După cum se vede, gazele condensabile (lichefiabile) se deosebesc de gazele așa-numite *permanente* (cum sînt hidrogenul, oxigenul și azotul). Acestea nu pot fi lichefiate, la temperatura obișnuită, prin simplă comprimare, ci pentru a fi lichefiate trebuie și răcite. Din această cauză ele nu pot fi obținute în stare lichidă, în recipiente de presiune, la temperatura ambiantă.

Bromul este un lichid de culoare brună cu p.f. 59°. Iodul formează cristale de culoare neagră-violetă, cu luciu metalic. Punctul de topire al iodului este 114°. Iodul trece foarte ușor din stare solidă în stare de vapori. Fenomenul acesta, numit *sublimare*, se folosește pentru purificarea iodului (v. fig. 43). Vaporii de iod sînt violeți.

Proprietăți chimice. Fluorul este cel mai electronegativ dintre elemente (p. 46), cu alte cuvinte este elementul cel mai atrăgător de electroni. De aceea fluorul are cea mai mare tendință de a forma ioni negativi (F^-). În consecință, fluorul molecular este cel mai puternic oxidant cunoscut.

$$I^-,\ Br^-,\ Cl^-,\ F^- \longrightarrow$$

Stabilitatea ionilor

$$I_2,\ Br_2,\ Cl_2,\ F_2 \longrightarrow$$

Puterea oxidantă a moleculelor

Fluorul reacționează practic cu toate elementele, dînd fluoruri. Cu apa la temperatură joasă, reacționează violent, dînd acid fluorhidric și atomi de oxigen, care se combină apoi cîte doi dînd molecule de oxigen și puțin ozon:

$$F_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HF + O$$

$$2\ O \longrightarrow O_2 \left(\xrightarrow{+O} O_3 \right)$$

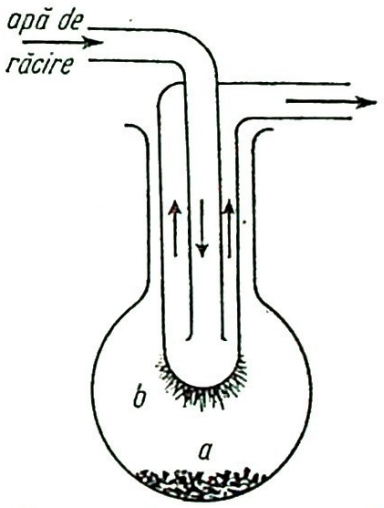


Fig. 43. Aparat pentru sublimarea iodului. Iodul impur, din *a*, se vaporizează prin încălzire și se depune cristalizat, în *b*, pe răcitor.

Ne vom ocupa, în cele ce urmează, în special de proprietăţile clorului. Acesta este, după fluor, cel mai reactiv dintre elemente. El se combină direct cu toate elementele, afară de oxigen, azot, carbon şi iridiu. Combinaţiile acestor elemente cu clorul se obţin însă pe cale indirectă.

1. *Reacţia clorului cu hidrogenul.* Clorul se combină cu hidrogenul dînd acid clorhidric:

$$Cl_2 + H_2 \rightarrow 2\ HCl$$

Reacţia aceasta este folosită industrial pentru producerea de acid clorhidric. Se lucrează de obicei cu o flacără de hidrogen în clor, într-o aparatură de cuarţ.

EXPERIENŢĂ. Aprindem o flacără de hidrogen în aer, la capătul unui tub de sticlă îngustat, legat printr-un tub de cauciuc de o sursă de hidrogen (cilindru de oţel sau aparat Kipp). Introducem flacăra de hidrogen într-un cilindru sau un balon de sticlă conţinînd clor. Hidrogenul continuă să ardă producînd acid clorhidric. Acidul clorhidric se recunoaşte prin faptul că fumegă la aer, înroşeşte hîrtia albastră de turnesol şi, dizolvat în puţină apă dă cu o soluţie de azotat de argint un precipitat de clorură de argint.

Dacă nu dispunem de un cilindru de oţel cu clor, pentru a umple cilindrii sau baloanele de sticlă necesare experienţelor de felul celor de mai sus, preparăm clorul necesar chiar în vasele experienţei. Pentru aceasta introducem în aceste vase cîteva grame de clorat de potasiu sau permanganat de potasiu şi turnăm apoi cîţiva mililitri de acid clorhidric (soluţie apoasă concentrată) peste aceşti agenţi oxidanţi. Clorul degajat, care poate fi recunoscut prin culoarea sa, umple vasul (acoperit slab cu o sticlă de ceas), deslocuind aerul.

În cursul unor asemenea experienţe trebuie să evităm cu grijă inspirarea clorului. Clorul este o otravă puternică, ce vatămă căile respiratorii.

Un amestec de hidrogen şi clor nu reacţionează la temperatura ambiantă, la întuneric. Dacă se apropie o flacără sau se luminează amestecul (la soare sau cu un bec electric puternic), are loc reacţia cu explozie.

Reacţii înlănţuite. Efectul luminii asupra reacţiei clorului cu hidrogenul se explică astfel. Ca în orice reacţie fotochimică, lumina produce un efect chimic numai dacă este absorbită de una din substanţele care reacţionează. În cazul de faţă lumina este absorbită de clor. Cînd o moleculă de clor absoarbe lumină de o anumită energie, ea se desface în doi atomi liberi de clor:

Reacţie iniţială: $Cl_2 \xrightarrow{\text{lumină}} 2\ Cl\cdot$

Atomii liberi formaţi dau naştere unui *lanţ de reacţii:*

Reacţiile lanţului: 1. $Cl\cdot + H_2 \longrightarrow HCl + H\cdot$

2. $H\cdot + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl\cdot$

În fiecare din reacţiile lanţului se formează o moleculă de HCl şi un nou atom liber, H sau Cl, care porneşte o nouă reacţie. Astfel reacţiile lanţului se repetă de un mare număr de ori. Atomii liberi avînd un conţinut de energie mare, lanţul de reacţii decurge cu viteză foarte mare. O singură reacţie ini-

țială provoacă un mare număr de reacții ale lanțului și dă deci naștere unui mare număr de molecule de HCl.

Lanțul de reacții este întrerupt prin reacții în care dispar atomii liberi:

Reacții de întrerupere: $2Cl\cdot \longrightarrow Cl_2$ sau

$$H\cdot + Cl\cdot \longrightarrow HCl$$

Cu cît reacțiile de întrerupere sînt mai rare, lanțul de reacții este mai lung, adică sînt necesare mai puține reacții inițiale pentru a produce o anumită cantitate de HCl. În general, atomii liberi nu se recombină cînd se ciocnesc cîte doi, în cursul mișcărilor lor termice; ei posedă destulă energie pentru a se despărți din nou. Atomii liberi se recombină numai atunci cînd se ciocnesc simultan doi atomi liberi și o moleculă inertă (de ex. o moleculă de HCl) care preia o parte din energia lor. Atomii liberi se mai recombină cînd se ciocnesc cîte doi pe suprafața peretelui vasului, care de asemenea preia excesul de energie (se încălzește). Cum probabilitatea unor asemenea ciocniri este mică, reacțiile de întrerupere se produc rar.

Combinarea clorului cu hidrogenul este una dintre cele mai simple reacții înlănțuite. Combinarea oxigenului cu hidrogenul decurge de asemenea prin reacții înlănțuite și la fel arderea substanțelor organice, cum sînt hidrurile carbonului (hidrocarburile), de ex. metanul sau benzina. În aceste reacții intervin, pe lîngă atomi liberi, și molecule care au pierdut un atom și care au deci, la unul din atomii lor, un electron nelegat (neîmperechiat cu electronul unui alt atom, într-o covalență), un așa-numit electron impar (fiindcă atomul respectiv posedă numai șapte electroni, ca atomul de clor, și nu un octet complet). Moleculele cu un electron impar se numesc *radicali liberi* și se comportă la fel ca atomii liberi.

Un amestec de H_2 și O_2, de H_2 și Cl_2, sau de o hidrocarbură gazoasă și O_2 poate fi conservat timp indefinit la rece și întuneric. El *se aprinde* însă imediat reacționînd foarte repede, exploziv, cînd vine în contact cu o flacără. De fapt aprinderea prin flacără nu este altceva decît introducere de atomi sau radicali liberi, care inițiază lanțuri de reacții, căci orice flacără conține atomi și radicali liberi. Aprinderea prin scînteie electrică (de ex. în motorul cu explozie) se datorește producerii de radicali liberi prin ruperea termică a moleculelor, datorită temperaturii înalte a scînteii electrice.

2. *Reacția iodului cu hidrogenul.* La temperaturi joase iodul se combină cu hidrogenul formînd acid iodhidric:

$$I_2 + H_2 \longrightarrow 2\ HI$$

La temperatură înaltă acidul iodhidric se descompune în elemente:

$$2\ HI \longrightarrow I_2 + H_2$$

Echilibre chimice. Se observă că reacția de combinare a iodului cu hidrogenul este reversibilă ca și reacția dintre mercur și oxigen (v.p. 101).

La o temperatură intermediară, ambele reacții pot decurge în același timp: molecule de iod se combină cu hidrogen spre a forma acid iodhidric și moleculele de acid iodhidric se descompun în elemente. Dacă se pornește de la iod și hidrogen, cele două elemente încep să se combine și se formează acid iodhidric. Pe măsură ce acesta apare în cantitate mai mare, el începe să se descompună în elemente. După un anumit timp, numărul de molecule de acid iodhidric ce se formează în unitatea de timp devine egal cu numărul de molecule ce se descompun din nou în elemente. Din acest moment compoziția amestecului nu se mai schimbă, deși în fiecare moment se formează noi molecule de acid iodhidric, în timp ce altele se desfac. Se spune că s-a ajuns la un *echilibru chimic.* Formularea corectă a acestei reacții este:

$$H_2 + I_2 \rightleftarrows 2\ HI$$

Un amestec de 1 mol hidrogen și 1 mol vapori de iod, la 356°, se combină pînă ce amestecul conține 80% acid iodhidric, 10% hidrogen și 10% vapori de iod (în volume). Dacă se încălzește acid iodhidric pur la 356°, acesta se descompune în parte, pînă ce amestecul conține de asemenea 80% HI, 10% H_2 și 10% I_2. Dacă în acest amestec, avînd compoziția de echilibru, introducem una din componente, de exemplu hidrogen, în exces, are loc formarea unor noi cantități de acid iodhidric. *În general, prin adăugarea sau prin îndepărtarea uneia din substanțele care reacționează (reactant) cantitățile substanțelor ce participă la echilibru se modifică (se deplasează echilibrul). Un alt mijloc de a deplasa un echilibru chimic este schimbarea temperaturii (sau, în cazul substanțelor gazoase, și a presiunii).*

Există numeroase amestecuri a căror compoziție nu se schimbă în timp, de exemplu un amestec de hidrogen, oxigen și vapori de apă la temperatura camerei. Pentru a stabili dacă avem sau nu de a face cu un amestec de echilibru se variază factorii de care depinde acesta, de exemplu presiunea sau temperatura, și se urmărește dacă variază compoziția. În cazul amestecului hidrogen-oxigen-apă, modificarea temperaturii cu cîteva grade sau introducerea unei cantități de hidrogen nu atrage după sine descompunerea sau formarea de molecule de apă. În schimb prin aprinderea amestecului cu o scînteie electrică sau o flacără se formează apă. Acest amestec nu este deci un amestec de echilibru.

3. *Combinarea clorului cu alte elemente.* Unele nemetale cum sînt fosforul, arsenul, antimoniul și siliciul se aprind și ard cu degajare de căldură și lumină, într-o atmosferă de clor. De asemenea majoritatea metalelor se combină cu clorul.

EXPERIENȚE. *a.* Într-un tub de sticlă greu fuzibilă se încălzește, cu o flacără, o bucată mică de sodiu într-un curent de clor. După cîtva timp sodiul se combină cu clorul, producînd o lumină galbenă orbitoare. Se formează NaCl.

b. Un fir de magneziu, aprins în aer, continuă să ardă cînd este introdus într-un vas de sticlă umplut cu clor, dînd $MgCl_2$.

4. *Reacția clorului cu apa.* Clorul se dizolvă în apă rece formînd o soluție galbenă. Majoritatea clorului este dizolvat fizic în apă. O parte din clor se combină însă cu apa, într-o reacție reversibilă în care se formează *acid clorhidric* și *acid hipocloros:*

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Acid clorhidric}}{HCl} + \underset{\text{Acid hipocloros}}{HOCl}$$

Se stabilește deci un echilibru chimic care este deplasat spre stînga.

Datorită prezenței acidului hipocloros, care este un agent oxidant puternic, soluția de clor în apă este mult folosită ca decolorant în industria fibrelor textile și a hîrtiei. Moleculele substanțelor organice colorate sînt distruse prin oxidare.

EXPERIENȚE. Dacă se introduce un trandafir roșu în clor gazos, se decolorează mai întîi clorofila verde mai sensibilă, apoi și colorantul roșu al petalelor. De asemenea se decolorează cei mai mulți coloranți, de ex. indigoul și turnesolul în soluție apoasă.

Scrisul cu cerneală este decolorat de apa de clor, nu însă cel de tipar, fiindcă cerneala de tipar conține carbon elementar care nu se combină cu clorul. Clorul uscat nu decolorează; o pînză de bumbac colorată, uscată, nu se decolorează într-un cilindru de sticlă umplut cu clor, pe fundul căruia s-a introdus puțin acid sulfuric pentru uscarea gazului, dar pînza udă se decolorează.

Clorul se combină cu multe substanțe organice și de aceea este utilizat, în mari cantități, în industria organică.

COMBINAȚIILE HALOGENILOR CU HIDROGENUL (HIDRACIZII)

Reacții de obținere. 1. *Sinteza din elemente.* Halogenii se combină direct cu hidrogenul și anume fluorul extrem de ușor, iodul foarte greu. În aceste reacții se produc *hidracizii*, anume: *acidul fluorhidric*, HF, *acidul clorhidric*, HCl, *acidul bromhidric*, HBr și *acidul iodhidric*, HI. Combinarea hidrogenului cu clorul, descrisă mai sus (p. 130), servește și industrial la fabricarea acidului clorhidric.

2. *Metoda deslocuirii.* Hidracizii pot fi obținuți din sărurile lor (din halogenuri) prin tratare cu acizi tari, nevolatili. Din fluorură de calciu și acid sulfuric se obține acid fluorhidric:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\ HF$$

În mod similar se obține și acidul clorhidric din clorură de sodiu și acid sulfuric. La rece reacționează numai unul din atomii de hidrogen ai acidului sulfuric și se obține, pe lîngă acid clorhidric, sulfat acid de sodiu; la cald reacționează și al doilea atom de hidrogen obținîndu-se sulfat de sodiu:

$$NaCl + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{la rece}} NaHSO_4 + HCl$$

$$NaCl + NaHSO_4 \xrightarrow{\text{la cald}} Na_2SO_4 + HCl$$

Metoda deslocuirii nu poate fi aplicată la prepararea acizilor bromhidric și iodhidric, fiindcă acești acizi reduc acidul sulfuric la bioxid de sulf și apă, transformîndu-se în halogeni liberi, de ex:

$$2\ HI + H_2SO_4 \longrightarrow I_2 + 2\ H_2O + SO_2$$

Deducem de aici că acidul sulfuric este un agent oxidant (față de HI și HBr, nu însă față de HCl și HF). Acizii bromhidric și iodhidric, în special ultimul, sînt agenți reducători.

3. *Metoda hidrolizei.* Fosforul se combină ușor cu bromul și cu iodul dînd o tribromură, respectiv o triiodură. Acestea se descompun cu apa (suferă hidroliză, v.p. 112), dînd acid fosforos și acizii bromhidric sau iodhidric:

$$2\ P + 3\ I_2 \longrightarrow 2\ PI_3$$

$$PI_3 + 3\ H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\ HI$$

Pentru prepararea acidului iodhidric nu este necesar să se izoleze triiodura de fosfor. Se amestecă fosfor roşu cu iod, în proporţia cuvenită, şi apoi se adaugă apă.

Proprietăţi. Hidracizii sînt gaze la temperatura obişnuită. În moleculele hidracizilor, atomul de hidrogen este legat de atomul de halogen printr-o covalenţă.

Hidracizii sînt foarte uşor solubili în apă. Un volum de apă dizolvă, la temperatura camerei, circa 450 volume HCl, iar la 0° circa 500 volume.

EXPERIENŢĂ. Se umple un vas cu HCl gazos, se astupă cu un dop străbătut de un tub de sticlă îngustat la unul din capete şi se introduce în apă. Primele picături de apă, ce pătrund în sticlă, dizolvă tot acidul clorhidric, producîndu-se vid. Sticla se umple apoi, în întregime, cu apă (fig. 44).

Pentru a produce atmosfera necesară de HCl, se toarnă în vasul din fig. 45 soluţie concentrată de HCl şi se picură acid sulfuric concentrat. Acesta deplasează acidul clorhidric din soluţie. Acidul clorhidric degajat se trece printr-un vas spălător cu acid sulfuric concentrat pentru a-l usca.

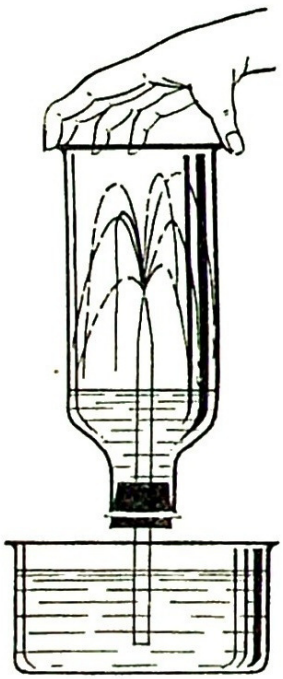


Fig. 44. Aparat pentru demonstrarea solubilităţii gazelor în apă.

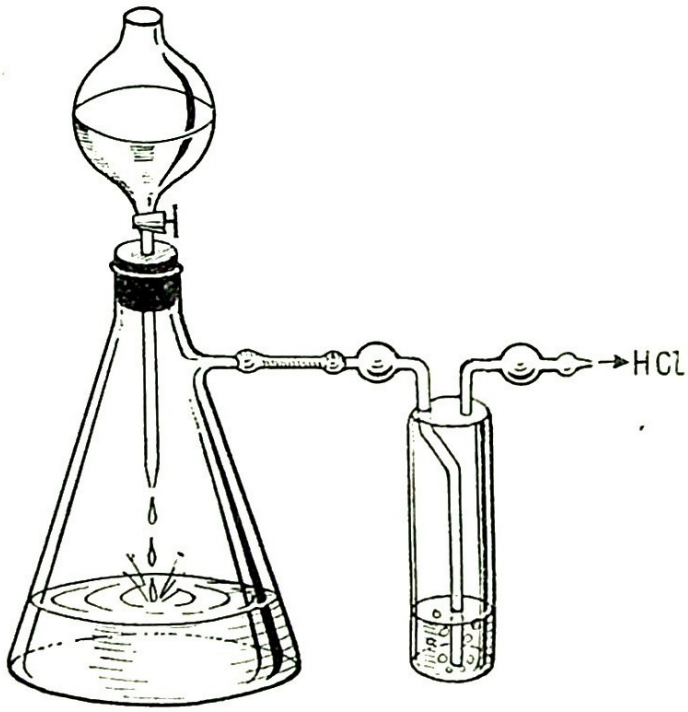


Fig. 45. Aparat de laborator pentru producerea acidului clorhidric gazos.

Din cauza marei lor solubilităţi în apă, hidracizii fumegă la aer. Ei formează cu vaporii de apă din atmosferă soluţii, care fiind mai puţin volatile decît apa se separă sub formă de mici picături lichide (ceaţă). Soluţia concentrată de acid clorhidric în apă conţine 37% HCl (în greutate).

Densitatea soluțiilor hidracizilor în apă este mai mare decît unitatea și variază firește cu concentrația (și cu temperatura). Soluțiile apoase de HCl au, la 15°, următoarele densități:

conc. % în greutate:	12,2	24,8	31,5	37,2
d :	1,060	1,124	1,16	1,19

Cunoscîndu-se densitatea se poate deci determina concentrația aproximativă a soluției acidului clorhidric (și la fel a altor substanțe). Există tabele care redau densitățile soluțiilor în funcție de concentrație (la diferite temperaturi).

Despre reacția care are loc la dizolvarea hidracizilor în apă vom vorbi mai tîrziu. Soluțiile de hidracizi conțin ionii F^-, Cl^-, Br^- sau I^- și ioni de hidrogen. Soluția de acid clorhidric în apă, numită de multe ori numai „acid clorhidric" are numeroase utilizări în laborator și în industrie.

Spre deosebire de ceilalți hidracizi, acidul fluorhidric se combină cu bioxidul de siliciu, formînd tetrafluorura de siliciu:

$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow 2\ H_2O + SiF_4$$

Sticla, fiind un silicat, este de asemenea atacată de acidul fluorhidric. De aceea soluția de acid fluorhidric în apă se conservă în butelii de polietenă.

EXPERIENȚĂ. Într-un vas de plumb, acoperit cu o bucată de sticlă, se descompune fluorură de calciu sau hidrofluorură de amoniu, cu acid sulfuric conc. După cîtva timp, sticla devine mată. Sticla acoperită cu un strat de parafină în care se zgîrie cîteva litere, este atacată numai în locurile zgîriate. Acidul fluorhidric atacă sticla și în soluție apoasă, lăsînd-o însă lucioasă. Cerneala de scris pe sticlă conține hidrofluorură de amoniu.

Acidul clorhidric este singurul acid anorganic care apare, în stare liberă, în organismul animal, anume în sucul stomacal al tuturor vertebratelor. Sucul stomacal al omului conține acid clorhidric, în concentrație de circa 0,3%, alături de alte substanțe. Acidul clorhidric din sucul stomacal activează unele substanțe care catalizează digestia (așa-numite *enzime*).

Ionii de halogenuri. Ionii Cl^-, Br^- și I^-, care apar în soluțiile clorurilor, bromurilor și iodurilor solubile în apă și în soluțiile hidracizilor, formează cu soluția de azotat de argint halogenuri de argint, AgCl, AgBr și AgI, insolubile în apă[1] și în acizii diluați:

$$Na^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \longrightarrow AgCl\downarrow + Na^+NO_3^-$$

$$H^+Cl^- + Ag^+NO_3^- \longrightarrow AgCl\downarrow + H^+NO_3^-$$

Reacțiile de acest fel se formulează mai simplu luînd în considerație numai ionii care efectiv reacționează:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$$

Halogenurile de argint servesc pentru identificarea calitativă și determinarea cantitativă atît a ionilor de halogenuri, cît și a ionilor de argint. Reacția nu poate servi pentru identificarea ionilor de fluorură, pentru că fluorura de argint este solubilă.

[1] ceea ce se simbolizează cu o săgeată verticală plasată lîngă formulă.

Reacţiile cu ionii de argint sînt reacţii specifice ale ionilor de halogenuri. În general, halogenii legaţi covalent, ca de ex. clorul din tetraclorura de carbon, CCl_4, sau din cloroform, $CHCl_3$, nu dau precipitate cînd aceste substanţe sînt tratate cu soluţie de azotat de argint.

ACIZII OXIGENAŢI AI CLORULUI (OXIACIZII CLORULUI)

Nu există acizi oxigenaţi ai fluorului; dar se cunoaşte un oxid al acestui element, OF_2. Ceilalţi halogeni formează acizi oxigenaţi şi oxizi.

De la clor derivă patru oxiacizi:

$HClO$	$HClO_2$	$HClO_3$	$HClO_4$
Acidul hipocloros	Acidul cloros	Acidul cloric	Acidul percloric

Anionii corespunzînd acestor acizi sînt:

ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
Ionul de hipoclorit	Ionul de clorit	Ionul de clorat	Ionul de perclorat

Ionii compuşi din mai mulţi atomi se numesc *ioni complecşi*. Ionii proveniţi din oxiacizi, prin pierderea unui proton, sînt deci *anioni complecşi*. Vom vedea mai tîrziu că există şi *cationi complecşi*.

Acidul hipocloros şi hipocloriţii. Am văzut mai sus (p. 132) că soluţia de clor în apă conţine *acid hipocloros*, în echilibru cu clor molecular. Acidul hipocloros nu poate fi izolat şi nu este cunoscut în stare pură.

Hipocloriţii se formează în reacţia dintre clor şi hidroxizii metalelor alcaline:

$$Cl_2 + 2\ NaOH \longrightarrow NaOCl + NaCl + H_2O$$

De fapt reacţia se petrece numai între clor şi ionul hidroxil al bazei, aşa că poate fi formulată mai simplu astfel:

$$Cl_2 + 2\ HO^- \longrightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$$

Reacţia de mai sus trebuie efectuată la temperatură joasă. La temperatură mai ridicată, soluţia de hipoclorit se descompune, în modul indicat mai departe. Hipocloriţii metalelor alcaline nu pot fi izolaţi în stare pură, solidă.

Soluţia de hipoclorit este un oxidant foarte puternic. Proprietăţile dezinfectante şi decolorante ale acestei soluţii se datoresc puterii sale oxidante.

Se numeşte *clorură de var*, un material obţinut prin trecerea clorului peste hidroxid de calciu solid (var stins):

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(OCl)Cl + H_2O$$

Formula de mai sus, care reprezintă aproximativ compoziţia clorurii de var, arată că acest material este o sare mixtă: clorură-hipoclorit de calciu. Soluţia apoasă a clorurii de var are o putere oxidantă similară cu a hipocloritului de sodiu.

Monoxidul de clor, Cl_2O, este un gaz galben care se degajă la încălzirea slabă a soluției de acid hipocloros:

$$2\ HOCl \longrightarrow Cl_2O\uparrow + H_2O$$

În stare pură se formează monoxidul de clor la trecerea unui curent de clor peste oxid de mercur:

$$2\ Cl_2 + HgO \longrightarrow HgCl_2 + Cl_2O$$

Monoxidul de clor se condensează la 4°C. Introdus în apă, reacționează cu aceasta, dînd acid hipocloros:

$$Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\ HOCl$$

Un oxid care reacționează cu apa dînd un acid se numește *anhidrida* acelui acid. Monoxidul de clor este anhidrida acidului hipocloros.

Acidul cloric, $HClO_3$, este un compus nestabil, cunoscut numai în soluție apoasă diluată. Este un agent oxidant, mai slab decît acidul hipocloros.

Cloratul de sodiu, $NaClO_3$ și *cloratul de potasiu*, $KClO_3$, se obțin prin încălzirea soluțiilor hipocloriților respectivi, la circa 70°:

$$3\ KOCl \longrightarrow 2\ KCl + KClO_3$$

sau:

$$3\ OCl^- \longrightarrow 2\ Cl^- + ClO_3^-$$

În această reacție, un ion de hipoclorit se oxidează, pe seama altor doi ioni care se reduc. O asemenea reacție se numește o *reacție de disproporționare*.

Cloratul de potasiu și cloratul de sodiu sînt săruri cristalizate, stabile la temperatura camerei, solubile în apă. Cloratul de sodiu este higroscopic (v.p. 111), de aceea în practică se utilizează de obicei cloratul de potasiu. Clorații nu au proprietăți oxidante în soluție apoasă; ionii de clorat sînt deci mai stabili decît ionii de hipoclorit. Clorații sînt însă oxidanți în soluție apoasă acidulată cu acid sulfuric (care pune în libertate acidul cloric, din clorați). În stare topită sau în stare solidă uscată, la încălzire, clorații sînt oxidanți puternici ($KClO_3$ se topește la 370°).

EXPERIENȚE. *a*. Se topește în eprubetă puțin $KClO_3$ și se aruncă în masa topită bucăți mici de cărbune, sulf sau fosfor. Acestea ard foarte energic:

$$2\ KClO_3 + 3\ C \longrightarrow 2\ KCl + 3\ CO_2$$

$$2\ KClO_3 + 3\ S \longrightarrow 2\ KCl + 3\ SO_2$$

$$5\ KClO_3 + 6\ P \longrightarrow 5\ KCl + 3\ P_2O_5$$

b. Într-un mojar de porțelan se freacă *puțin* sulf cu clorat de potasiu. Se produce o explozie puternică (atenție!).

c. Un amestec de pulbere de aluminiu și clorat de potasiu, aprins cu o flacără, arde cu o lumină orbitoare. O cantitate mică din acest amestec, învelită într-o hîrtie subțire și lovită cu ciocanul, explodează puternic.

d. Peste un amestec de zahăr și clorat de potasiu, se lasă să cadă o picătură de acid sulfuric conc. Amestecul arde violent.

Toate aceste experiențe se vor efectua luîndu-se măsuri de protecție! Se vor folosi în fiecare experiență cantități mici de clorat de potasiu. Se va evita cu grijă impurificarea vaselor și substanțelor, cu substanțe străine, în special organice. Se vor purta ochelari de protecție și se va lucra în dosul unui ecran transparent de sticlă plexi.

Cloratul de potasiu serveşte la fabricarea artificiilor şi a chibriturilor. Vîrfurile chibriturilor sînt acoperite cu o pastă compusă din clorat de potasiu, sulfură de stibiu (uşor inflamabilă), praf de sticlă şi clei. Pe cutii se aplică o pastă conţinînd fosfor roşu şi sulfură de stibiu.

Acidul percloric, $HClO_4$, este cel mai stabil dintre oxiacizii clorului. Se obţine din perclorat de potasiu şi acid sulfuric:

$$KClO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow KHSO_4 + HClO_4$$

Din amestecul de reacţie se poate izola acid percloric pur, prin distilare în vid. De obicei se utilizează o soluţie apoasă de 70% acid percloric. Încălzit, acidul percloric se descompune şi poate exploda, mai ales dacă sînt de faţă substanţe oxidabile (în special substanţe organice).

Percloratul de potasiu, $KClO_4$, se obţine, alături de clorură de potasiu, prin încălzirea blîndă a cloratului de potasiu topit (reacţie de disproporţionare, v. mai sus):

$$4\ KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\ KClO_4$$

La temperatură mai ridicată, percloratul de potasiu se descompune, la rîndul său, în clorură de potasiu şi oxigen (în special în prezenţă de catalizatori, v.p. 101).

Amestecul de perclorat de potasiu cu vaselină (un amestec de hidrocarburi obţinut din petrol) este un oxidant puternic.

EXERCIŢII

1. Cît clor (în kg şi m^3 la 0° şi 1 atm) rezultă, ca produs secundar, la fabricarea unei tone de hidroxid de sodiu prin electroliza soluţiei de clorură de sodiu?

2. La fabricarea hidroxidului de sodiu prin procedeul electrolitic rezultă, ca produşi secundari, hidrogen şi clor. Hidrogenul obţinut este suficient pentru a transforma tot clorul în acid clorhidric?

3. Cît clor (în grame şi în litri, în condiţii normale) este necesar pentru a transforma 1 kg soluţie 30% de hidroxid de sodiu, în hipoclorit de sodiu?

4. Într-un cilindru de 10 litri se introduc prin comprimare 350 litri clor. Care este presiunea din interiorul cilindrului, la 20°?

5. Se ard 2,3 g sodiu metalic într-un cilindru conţinînd 1,5 l clor în condiţii normale. Ce cantitate de clorură de sodiu se formează?

6. Cîţi litri de clor în condiţii normale sînt necesari pentru a obţine 400 g brom din bromură de sodiu?

7. Ce cantitate de iod este necesară pentru a pune în libertate 1 kg de brom din bromură de sodiu?

CAPITOLUL XIII

ACIZI. BAZE. SĂRURI

Prezentare. *Acizii* sînt substanţe care (în stare pură sau în soluţie apoasă) au gust acru[1], descompun piatra de var cu degajare de bioxid de carbon, reacţionează cu unele metale cum este zincul degajînd hidrogen şi schimbă din violet în roşu culoarea unui colorant izolat din plante (anume din unii licheni) şi numit *turnesol*. Am întîlnit, în capitolele precedente, cîţiva acizi, de ex. *acidul clorhidric*, HCl, *acidul percloric*, $HClO_4$, şi *acidul sulfuric*, H_2SO_4. Din experienţa zilnică ne sînt cunoscuţi unii acizi organici, ca de ex. *acidul acetic*, CH_3COOH, din oţet şi acizii din fructele acre, de ex. *acidul citric* din lămîie.

Bazele au gust leşietic[2], produc în soluţie o senzaţie grasă la pipăit şi schimbă culoarea turnesolului din roşu în albastru. Printre baze se numără *hidroxizii metalelor alcaline*, cum sînt hidroxizii de litiu, LiOH, de sodiu, NaOH, de potasiu, KOH etc., *hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase*, de ex. hidroxidul de calciu (varul stins), $Ca(OH)_2$, hidroxizii altor metale şi *amoniacul*, NH_3.

Acizii reacţionează cu bazele, în anumite proporţii definite. Cînd un acid reacţionează cu o bază, dispar proprietăţile sale caracteristice (gustul acru, proprietatea de a colora turnesolul în roşu). De asemenea dispar proprietăţile bazei (gustul leşietic şi proprietatea de a colora turnesolul în albastru). Din cauza pierderii acestor proprietăţi se spune: acidul a fost *neutralizat* sau baza a fost *neutralizată*. La neutralizarea unui acid printr-o bază ia naştere o *sare*.

Combinaţiile diferitelor elemente cu oxigenul, oxizii, sînt de două feluri. Unii, cum sînt SO_3 sau P_2O_5, dau acizi cînd se combină cu apa. Aceşti oxizi se numesc *anhidride de acizi*. Alţi oxizi dau baze prin combinare cu apă. Printre aceştia se numără oxizii metalelor alcaline, ca oxidul de sodiu, Na_2O, care dă NaOH, oxizii metalelor alcalino-pămîntoase, ca oxidul de calciu, CaO, care dă $Ca(OH)_2$, şi alţii.

Dezvoltarea modernă a teoriei chimice a dus la definiţii exacte ale acizilor şi bazelor.

---

[1] Introduşi în organism, cei mai mulţi acizi, în special în concentraţie mare, ard ţesuturile şi, în general, au o acţiune toxică. De aceea, aceste substanţe *nu trebuie gustate*.

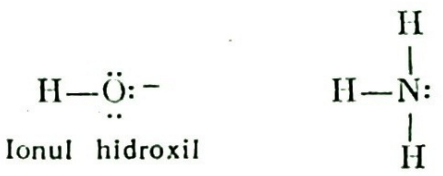
[2] Nici bazele nu trebuie gustate deoarece au şi ele acţiune corosivă.

Definiţia acizilor şi bazelor. Hidroxizii bazici sînt substanţe ionice. Ca exemple vom considera întîi următorii doi hidroxizi metalici, care pot fi formulaţi astfel:

Na^+HO^- — Hidroxid de sodiu

$Ca^{2+}(HO^-)_2$ — Hidroxid de calciu

Componenta comună acestor două substanţe, cea care le conferă lor proprietăţi asemănătoare, bazice, este *ionul hidroxil*, HO^-. Amoniacul este de asemenea bazic, cu toate că este electroneutru (molecula sa nu are o sarcină electrică). Ionul hidroxil şi amoniacul au însă, în comun, o proprietate caracteristică: ambii posedă electroni neparticipanţi (amoniacul o pereche, iar hidroxilul trei perechi de electroni neparticipanţi):



Ionul hidroxil

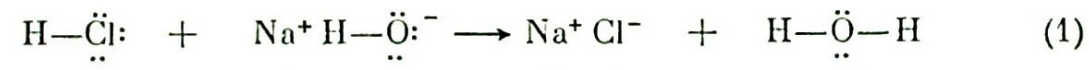
Amoniacul

Pe de altă parte, ca trăsătură comună, toţi acizii posedă cel puţin un atom de hidrogen, pe care îl pot ceda unei baze, ca proton (ca ion sau nucleu de hidrogen). Deci:

Acizii *sînt substanţe capabile de a ceda un proton (sau mai mulţi protoni).*

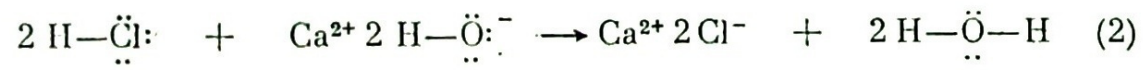
Bazele *sînt substanţe capabile de a accepta un proton (sau mai mulţi protoni).*

Să considerăm întîi reacţia unui acid, acidul clorhidric, cu două baze, şi anume cu doi hidroxizi metalici:



(1)

Acid clorhidric — Hidroxid de sodiu — Clorură de sodiu — Apă



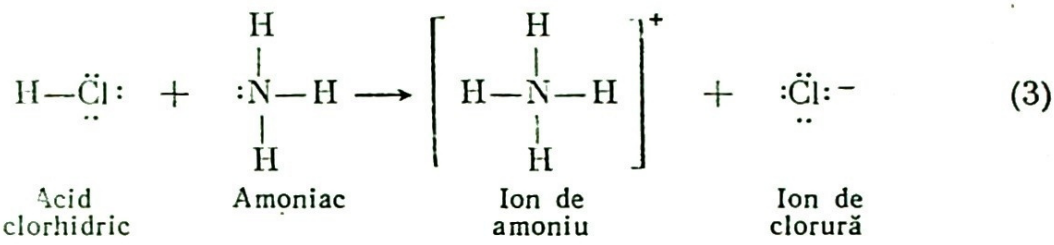
(2)

Acid clorhidric — Hidroxid de calciu — Clorură de calciu — Apă

Trebuie să observăm, în primul rînd, că *protonul cedat de acid se leagă de o pereche de electroni neparticipanţi ai bazei.* În al doilea rînd, în aceste reacţii (şi la fel în toate reacţiile hidroxizilor metalici cu acizii) *se formează*

apă. La cele două reacții de mai sus mai participă și ioni metalici (Na^+ sau Ca^{2+}) și se formează ioni de clor, Cl^-, astfel că iau naștere *săruri*, anume clorură de sodiu, NaCl și clorură de calciu, $CaCl_2$.

La combinarea amoniacului cu acid clorhidric, acidul cedează de asemenea un proton bazei și se formează o sare, *clorura de amoniu*:



(3)

În toate reacțiile dintre un acid și o bază, formulate mai sus, are loc *transferul unui proton de la acid la bază*. Acesta este procesul chimic esențial care are loc în reacția dintre un acid și o bază. Protonii sînt însă legați covalent atît în acizi, cît și în baze; ei nu apar liberi în reacția dintre acizi și baze (sau în soluție).

Sărurile sînt compuse întotdeauna, după cum reiese din exemplele de mai sus, din ioni și anume din cationi și anioni, într-o asemenea proporție încît numărul sarcinilor pozitive să fie egal cu numărul sarcinilor negative.

Hidracizi și oxiacizi. Unii acizi au molecula formată numai din hidrogen și un element electronegativ, de exemplu HCl, HI, H_2S. Aceștia se numesc *hidracizi*. Denumirea unui hidracid se formează de la numele elementului electronegativ la care se adaugă sufixul *hidric*. De exemplu, acidul H_2S se numește acid sulf*hidric*, iar HI acid iod*hidric*. Numele sărurilor acestor acizi se află adăugînd sufixul *ură* la numele elementului electronegativ. Astfel, sarea de potasiu a acidului iodhidric, KI, se numește iod*ură* de potasiu.

Alți acizi, mai numeroși, conțin în moleculă și oxigen alături de hidrogen și elementul electronegativ. Aceștia se numesc *oxiacizi*. Dacă elementul electronegativ din acid (atomul central) se află într-o valență superioară numele acidului se termină în *ic*, iar cel al sărurilor corespunzătoare în *at*. De exemplu, acidul $HClO_3$ se numește acid clor*ic*, iar sarea lui de sodiu, $NaClO_3$, clor*at* de sodiu. Atunci cînd atomul central se găsește într-o valență inferioară numele acidului are sufixul *os*, iar cel al sării sufixul *it*. Astfel, acidul $HClO_2$ este numit acid clor*os*, iar sarea lui de sodiu, $NaClO_2$, clor*it* de sodiu.

În general, oxiacizii pot rezulta din reacția anhidridelor cu apa:

$$\underset{\text{Trioxid de sulf (anhidridă sulfurică)}}{SO_3} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid sulfuric}}{H_2SO_4}$$

$$\underset{\text{Bioxid de carbon (anhidridă carbonică)}}{CO_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid carbonic}}{H_2CO_3}$$

Acizi mono- şi *polibazici. Baze mono-* şi *poliacide.* Unii acizi pot ceda bazelor un singur proton şi de aceea se numesc acizi monobazici; alţii pot ceda doi, trei sau patru protoni şi se numesc acizi bi-, tri- sau tetrabazici:

HCl	H_2SO_4	H_3PO_4	H_4SiO_4
Acid clorhidric (monobazic)	Acid sulfuric (bibazic)	Acid fosforic (tribazic)	Acid silicic (tetrabazic)

La acizii polibazici, protonii sînt cedaţi pe rînd. Intermediar se formează săruri care mai conţin hidrogen acid, numite *săruri acide:*

$$\underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{NaOH} + \underset{\text{Acid sulfuric}}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Sulfat acid de sodiu}\\ \text{(sulfat monosodic)}}}{Na^+HSO_4^-} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{NaOH} + \underset{\substack{\text{Sulfat acid de sodiu}\\ \text{(sulfat monosodic)}}}{Na^+HSO_4^-} \longrightarrow \underset{\substack{\text{Sulfat de sodiu}\\ \text{(sulfat disodic)}}}{2Na^+\,SO_4^{2-}} + \underset{\text{Apă}}{H_2O}$$

Acidul fosforic poate forma în mod similar, trei săruri: fosfat monosodic, NaH_2PO_4, fosfat disodic, Na_2HPO_4 şi fosfat trisodic, Na_3PO_4.

Există de asemenea baze care pot primi unul sau mai mulţi protoni, numite baze monoacide, biacide etc.

Reacţiile acid-bază în soluţie apoasă. Conform definiţiei de mai sus, un acid este o substanţă capabilă de a ceda un proton. Din exemplele menţionate mai rezultă că un acid nu poate ceda un proton decît unei baze; o bază acceptă un proton de la un acid.

Acizii lichizi pot reacţiona direct cu bazele solide, fără dizolvant. De foarte multe ori însă reacţiile acid-bază se petrec în soluţii. Dizolvantul cel mai frecvent este apa. Vom considera de aceea mai amănunţit reacţiile acid-bază în soluţie apoasă.

Hidroxizii metalici sînt compuşi din ioni, atît în stare solidă cît şi în stare topită sau în soluţie. De ex. hidroxidul de sodiu este compus din ioni Na^+ şi HO^- atît în stare solidă cristalizată cît şi în soluţie apoasă.

Acizii de tipul discutat mai sus, ca HCl sau H_2SO_4, sînt, în stare pură, substanţe neionizate covalente. Se produce ionizare abia la dizolvarea în apă şi anume: la dizolvare are loc o reacţie între acid şi apă:

$$\underset{\text{Acid clorhidric}}{H-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:} + \underset{\text{Apă}}{\overset{H}{\overset{|}{:O-H}}} \longrightarrow \underset{\text{Ion de hidroniu}}{\overset{H}{\overset{|}{O:^+}}} \begin{matrix} H & H \end{matrix} + \underset{\text{Ion de clorură}}{:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^-} \qquad (4)$$

Acidul clorhidric cedează un proton unei molecule de apă: se formează un *ion de hidroniu* şi un ion de clorură. În această reacţie molecula de apă se comportă deci ca o bază.

Reacția (4) se aseamănă mult cu reacția (3) dintre amoniac și acid clorhidric, formulată mai înainte. Ionul de hidroniu este un ion complex (adică un ion format din mai mulți atomi) analog ionului de amoniu. Ionul de hidroniu este însă mai puțin stabil decît ionul de amoniu, pentru că apa este o bază mai slabă decît amoniacul. Se pot însă izola, în anumite condiții, săruri de hidroniu cristalizate, de ex. percloratul de hidroniu, $H_3O^+ ClO_4^-$, care seamănă mult cu percloratul de amoniu, $NH_4^+ ClO_4^-$, dar este stabil numai la temperatură joasă.

Soluția de acid clorhidric în apă nu mai conține molecule HCl (decît într-o foarte mică măsură neglijabilă pentru considerațiile de față). Ecuația chimică (1) scrisă mai înainte este deci valabilă numai pentru reacția: acid clorhidric anhidru (acid fără apă) și hidroxid de sodiu. În soluție apoasă, formularea corectă va fi următoarea:

$$Cl^- + H_3O^+ + Na^+ + HO^- \longrightarrow Cl^- + H_2O + Na^+ + H_2O \quad (5)$$

Ion de clorură — Ion de hidroniu — Ion de sodiu — Ion hidroxil — Ion de clorură — Apă — Ion de sodiu — Apă

În reacția (5) ionii Cl^- și Na^+ apar atît în membrul drept cît și în membrul stîng al ecuației. Ei nu iau efectiv parte la reacție și deci pot fi omiși în ecuație. Singura reacție care are loc este:

$$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow H_2O + H_2O \quad (6)$$

Ion de hidroniu — Ion hidroxil — Apă — Apă

Ionul hidroxil a fost definit mai sus ca o bază. În reacția (6) ionul de hidroniu cedează un proton unei baze. Conform definiției, *ionul de hidroniu este deci un acid.*

Alți acizi, cum sînt acidul sulfuric, acidul azotic, acidul fosforic și mulți alții reacționează cu apa la fel ca acidul clorhidric (în ecuația 4). Soluțiile acestor acizi conțin, prin urmare, ca singură componentă acidă, ionul de hidroniu. La neutralizarea acestor acizi cu hidroxid de sodiu, în soluție apoasă, singura reacție care are loc este reacția (6). Cînd se combină amoniacul, în soluție apoasă, cu un acid de felul celor menționați mai sus, reacția (principală) care are loc este următoarea:

$$H_3O^+ + NH_3 \longrightarrow H_2O + NH_4^+ \quad (7)$$

Ion de hidroniu — Amoniac — Apă — Ion de amoniu

Rezultă din această reacție că amoniacul este o *bază mai tare* decît apa; el leagă mai puternic protonul decît apa.

Amoniacul este un gaz foarte ușor solubil în apă. În soluția de amoniac în apă, o mare parte din moleculele NH_3 sînt dizolvate fizic; o mică parte reacționează cu apa. Reacția amoniacului cu apa este o reacție reversibilă:

$$H_2O + NH_3 \rightleftarrows HO^- + NH_4^+ \quad (8)$$

Apă — Amoniac — Ion hidroxil — Ion de amoniu

Soluția de amoniac în apă conține deci ioni hidroxil, dar în concentrație mică, sub 1%, depinzînd de concentrația amoniacului (și de temperatură). În reacția (8), apa se comportă ca un acid (căci cedează un proton). Am văzut mai înainte, de ex. în reacția (4), că apa poate reacționa și ca o bază. Constatăm astfel că unele substanțe se pot comporta în unele condiții ca acizi, iar în altele ca baze. Asemenea substanțe se numesc *amfotere*.

Dacă tratăm clorura de amoniu cu hidroxid de sodiu, în soluție apoasă, se formează amoniac și clorură de sodiu:

$$NH_4^+ + Cl^- + Na^+ + HO^- \longrightarrow NH_3 + Cl^- + Na^+ + H_2O$$

Putem simplifica această ecuație, scriind numai reactanții (ionii) care iau parte efectiv la reacție. Obținem astfel:

$$NH_4^+ + HO^- \longrightarrow NH_3 + H_2O \qquad (9)$$

Deducem din această ecuație că ionul hidroxil este o bază mai tare decît amoniacul, căci el extrage (aproape în întregime) protonul din ionul de amoniu, formînd apă și amoniac.

O altă concluzie importantă, decurgînd din cea de mai sus, este următoarea: *oricărei baze îi corespunde un acid (acidul conjugat bazei)*, de ex.:

Bază:		*Proton:*		*Acizii conjugați:*
slabă ↓	H_2O	$+ H^+$	$\rightleftharpoons$	H_3O^+
	Cl^-	$+ H^+$	$\rightleftharpoons$	HCl
	NH_3	$+ H^+$	$\rightleftharpoons$	NH_4^+
tare ↓	HO^-	$+ H^+$	$\rightleftharpoons$	H_2O
				↑ slab, tare

(10)

Sarcina electrică a acizilor și bazelor nu este esențială. Există acizi neutri (HCl, H_2SO_4 și acizi cationici (H_3O^+, NH_4^+); există baze neutre (NH_3) și baze anionice (HO^-). Există și acizi anionici (de ex. ionul de sulfat acid, HSO_4^-; în acest caz baza conjugată este ionul de sulfat, SO_4^{2-}).

Acizi tari și acizi slabi. Baze tari și baze slabe. Reacțiile acizilor și bazelor neutre (neionice) cu apa sînt reacții reversibile (în paginile precedente aceste reacții au fost formulate ca reacții ireversibile, din motive de simplitate). Vom considera aici două exemple, reacțiile acizilor clorhidric și acetic cu apa:

$$H—Cl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cl^- \qquad (11)$$

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad (12)$$

Deși formulate în mod analog, cele două reacții se deosebesc într-un punct important. Echilibrul (11) este complet deplasat spre dreapta; echilibrul (12) este mult deplasat spre stînga. Soluțiile de acid clorhidric conțin ioni de hidroniu în concentrație mare, cele de acid acetic conțin ioni de hidroniu în concentrație mică.

Există mai multe metode pentru a măsura concentraţia ionilor în general şi a ionilor de hidroniu (numiţi uneori, după o concepţie mai veche „ioni de hidrogen") în special, într-o soluţie Una din aceste metode se bazează pe măsurarea capacităţii soluţiei de a conduce curentul electric (conductibilitatea electrică a soluţiei).

Se numeşte *ionizare*, proprietatea unei substanţe de a forma ioni în soluţie. Acidul clorhidric ionizează (practic) în întregime în soluţie. Chiar în soluţie mai concentrată, ionizarea trece de 95%. În soluţii mai diluate (de exemplu, o soluţie de 0,001 moli/l) ionizarea acidului clorhidric trece de 99%. (În general, diluarea unei soluţii favorizează ionizarea.) La fel se comportă şi alţi acizi minerali, ca acizii percloric, iodhidric, bromhidric, sulfuric şi azotic. Acizii de acest fel se numesc *acizi tari*.

Acidul acetic (şi la fel alţi acizi organici), în concentraţie de 0,1 moli/l, este ionizat numai în proporţie de 1,35% din totalul moleculelor prezente; în concentraţie de 0,001 moli/l este ionizat în proporţie de 12%, iar în concentraţie de 0,0001 moli/l este ionizat în proporţie de 33% (la 18°C). Acidul acetic este un *acid slab*. După cum se vede, la acizii slabi *ionizarea este cu atît mai avansată cu cît concentraţia este mai mică*. Totuşi, la acizii slabi, chiar la concentraţie foarte mică, ionizarea nu este completă. Se cunosc şi acizi mai slabi decît acidul acetic (de ex. hidrogenul sulfurat, H_2S) precum şi acizi de tărie intermediară între acizii slabi şi acizii tari.

Putem defini acizii tari ca acizii care cedează uşor protonul lor; în acizii tari protonul este deci slab legat. În acizii slabi protonul este legat mai tare şi de aceea el se desparte mai greu de anionul respectiv.

O situaţie analogă întîlnim şi la baze, care se împart de asemenea în *baze tari*, cum sînt hidroxizii metalelor alcaline (KOH, NaOH), baze de tărie mijlocie (LiOH, $Ca(OH)_2$ şi *baze slabe* (NH_3). Bazele tari sînt ionizate în întregime în ioni hidroxil şi cation, în timp ce bazele slabe (de ex. NH_3) nu reacţionează decît în mică măsură cu protonul cedat de apă şi din cauza aceasta soluţia lor conţine ionul hidroxil numai în concentraţie mică.

Acizii tari deplasează acizii slabi (pun în libertate acizii slabi) *din sărurile lor*. Dacă, de ex., se tratează acetat de sodiu cu acid clorhidric sau sulfuric, în soluţie apoasă, soluţia va conţine numai acid acetic şi clorură sau sulfat de sodiu:

$$CH_3COO^-Na^+ + HCl \longrightarrow CH_3COOH + Na^+ + Cl^-$$

De fapt, cum acidul clorhidric este complet ionizat în soluţie apoasă, iar acidul acetic este numai foarte puţin ionizat, este mai corect să se formuleze reacţia de mai sus astfel:

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \longrightarrow CH_3COOH + H_2O$$

În mod similar, *bazele tari deplasează bazele slabe din sărurile lor*, de ex.:

$$Na^+HO^- + NH_4^+ Cl^- \longrightarrow Na^+ + H_2O + NH_3 + Cl^-$$

sau:

$$HO^- + NH_4^+ \longrightarrow H_2O + NH_3$$

Cînd cei doi acizi sînt aproape de aceeaşi tărie, se stabileşte un echilibru chimic şi reacţia nu înaintează pînă la transformarea completă a substanţelor. Un exemplu este reacţia dintre clorura de sodiu şi acidul sulfuric, care decurge incomplet:

$$Na^+ Cl^- + H_2SO_4 \rightleftarrows NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

Cum însă acidul clorhidric care se formează este un gaz (reacţia se efectuează cu acid sulfuric concentrat în absenţa apei), el părăseşte amestecul de reacţie. Prin aceasta se strică echilibrul. Pentru restabilirea echilibrului, o nouă porţie de clorură de sodiu reacţionează cu acid sulfuric, dînd iarăşi acid clorhidric care de asemenea părăseşte sistemul. Pînă la urmă reacţia decurge în întregime de la stînga la dreapta.

Încălzind clorură de sodiu cu acid fosforic se degajă în mod similar acid clorhidric, deşi acidul fosforic este un acid mai slab decît acidul sulfuric sau acidul clorhidric. Cauza este deplasarea echilibrului prin îndepărtarea acidului clorhidric mai volatil.

Am văzut mai sus, în cazul ionizării acidului acetic, că luînd mai multă apă, adică diluînd soluţia sau micşorînd concentraţia acidului, se măreşte ionizarea acidului. Punctul la care se stabileşte un echilibru chimic depinde deci de concentraţiile reactanţilor.

Sărurile se deosebesc de acizi şi de bazele ca amoniacul prin aceea că sînt (în marea lor majoritate) complet ionizate în soluţie. Chiar sărurile acizilor slabi cu baze tari (ca $CH_3COO^-Na^+$) sau ale bazelor slabe cu acizi tari (ca $NH_4^+Cl^-$) sînt complet ionizate în soluţie.

Ionizarea apei. Am văzut mai sus că apa se comportă faţă de unele substanţe ca o bază (un acceptor de protoni), faţă de altele ca un acid (donor de protoni). Se poate deci prevedea că, în apa pură, va avea loc o reacţie de transfer de protoni între două molecule de apă, ducînd la un echilibru:

$$H_2O + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HO^- \qquad (13)$$

Această reacţie are într-adevăr loc, însă numai în proporţie foarte mică. Echilibrul este mult deplasat spre stînga. Prin măsurarea conductibilităţii electrice a apei foarte pure şi prin alte metode s-a stabilit că, în apa foarte pură, concentraţia ionilor de hidroniu, la temperatura camerei (22°), este foarte mică, anume: 10^{-7} moli de ioni de hidroniu la un litru de apă. Din ecuaţia (13) se mai vede că, la un mol ioni de hidroniu se formează un mol ioni hidroxil. Concentraţia ionilor hidroxil, în apa pură, este deci tot 10^{-7} moli/l. Concentraţiile acestea, deşi extrem de mici, sînt importante după cum vom vedea.

Legile echilibrelor chimice arată că *într-o soluţie produsul între concentraţia ionilor de hidroniu şi a ionilor hidroxil este o constantă* (prin paranteze pătrate se indică concentraţiile substanţelor exprimate în moli la litru):

$$K = [H_3O^+]\,[HO^-] = 10^{-7} \times 10^{-7} = 10^{-14}$$

Constanta K se numește *produsul ionic al apei.*

O soluție apoasă este acidă atunci cînd concentrația ionilor de hidroniu, $[H_3O^+]$, este mai mare de 10^{-7}. În această soluție concentrația ionilor hidroxil, $[HO^-]$, scade astfel încît produsul ionic al apei, K, să rămînă constant, 10^{-14}. În mod similar, într-o soluție bazică, în care concentrația ionilor HO^- este mărită, concentrația ionilor H_3O^+ este micșorată în proporție corespunzătoare.

Într-o soluție neutră concentrația ionilor de hidroniu $[H_3O^+]$ *este egală cu a ionilor hidroxil* $[HO^-]$, *fiecare din ele fiind* 10^{-7} *moli/l.*

Se cunosc diferite metode pentru măsurarea concentrației ionilor de hidroniu dintr-o soluție apoasă. Cunoașterea concentrației ionilor de hidroniu prezintă mare importanță pentru diferite lucrări chimice și biologice.

Hidroliza sărurilor. La neutralizarea unui acid tare (de ex. HCl), a cărui soluție apoasă diluată conține ioni de hidroniu, H_3O^+, în concentrație mare, *cu o cantitate echivalentă* dintr-o bază tare (de ex. NaOH), a cărei soluție apoasă diluată conține, în concentrație mare, ioni hidroxil, HO^-, singura reacție care are loc este:

$$H_3O^+ + HO^- \longrightarrow 2\ H_2O$$

Prin cantități echivalente de acid și de bază se înțeleg cantități care conțin un număr egal de ioni H_3O^+ și respectiv HO^-.

După neutralizare, în soluție rămîn ioni H_3O^+ și HO^- numai în concentrațiile care corespund *punctului neutru al apei*, adică fiecare din acești ioni se găsește în concentrație de 10^{-7} moli/l.

Soluția sării unui acid slab cu o bază tare conține anionul acidului slab. Acesta, potrivit celor spuse la pagina 144, este o bază tare. Se produce deci o reacție a anionului cu apa. Vom considera o soluție de acetat de sodiu în apă, care conține ionul acetat:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + HO^-.$$

Soluția conține o cantitate mică de ioni hidroxil și este deci slab bazică.

În general: *soluțiile sărurilor acizilor slabi cu baze tari sînt slab bazice.* Invers: *soluțiile sărurilor acizilor tari cu baze slabe sînt slab acide.* Ca exemplu menționăm soluția clorurii de amoniu, în care are loc reacția parțială (echilibrul este deplasat spre stînga):

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$$

În soluția sării unui acid slab cu o bază slabă, atît anionul cît și cationul suferă hidroliză, în modul indicat mai sus. Ionii H_3O^+ și HO^- care iau naștere în aceste reacții, se combină între ei dînd în cea mai mare parte H_2O.

De aceea: *soluția sării unui acid slab cu o bază slabă este aproape neutră*, dar ea conține acid și bază libere, în cantități echivalente.

Electroliza soluțiilor apoase diluate. Sărurile, acizii și bazele, în soluție apoasă, suferă electroliză sub influența curentului electric, sînt *electroliți*. În orice electroliză, se produc două tipuri de procese distincte: transportul electricității de la un electrod la altul prin ionii din soluție și reacțiile ionilor la electrozi.

Apa conține ioni de hidroniu, H_3O^+ și ioni hidroxil, HO^-. În cursul electrolizei ionii H_3O^+ călătoresc spre catod, iar ionii HO^- spre anod. La electrozi se produc următoarele reacții:

La catod cationul primește un electron și are loc reacția:

$$H_3O^+ + e^- \longrightarrow H\cdot + H_2O \qquad (14)$$

$$2\,H\cdot \longrightarrow H_2\uparrow$$

La anod anionul cedează un electron și are loc reacția:

$$H{-}\ddot{O}{:}^- \longrightarrow H{-}\ddot{O}\cdot + e^-$$

$$2\,H{-}\ddot{O}\cdot \longrightarrow H_2O + :\ddot{O} \qquad (15)$$

$$2\,\ddot{O}: \longrightarrow O_2\uparrow$$

La catod se degajă deci H_2, iar la anod O_2, în proporție de 2 moli la 1 mol.

În apa pură, concentrațiile de ioni H_3O^+ și HO^- sînt foarte mici (v. mai sus) și de aceea conductibilitatea electrică este extrem de redusă; electroliza apei pure nu duce, în timp util, la cantități apreciabile de hidrogen și oxigen. De aceea, pentru a obține hidrogen și oxigen prin electroliza apei, i se adaugă acesteia cantități mici de acid sulfuric sau de hidroxid de sodiu. Aceste soluții diluate conduc bine curentul electric deoarece conțin concentrații relativ mari de ioni.

Soluția diluată de acid sulfuric conține, în majoritate, ionii H_3O^+ și HSO_4^-, rezultați din reacția:

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HSO_4^-$$

Acești ioni asigură transportul curentului. La catod se petrece reacția (14) și se degajă hidrogen. La anod nu se descarcă ionii HSO_4^-, care au transportat curentul, ci ionii HO^- rezultați din ionizarea apei conform ecuației (13) și deci se petrece reacția (15), din care rezultă oxigen, O_2. Pe măsură ce ionii HO^-, din jurul anodului, se consumă, se formează alți ioni HO^- prin ionizarea apei conform ecuației (13). Reacția (13) fiind reversibilă, cînd se îndepărtează unul din reactanții din membrul drept al ecuației, echilibrul se restabilește prin deplasare de la stînga la dreapta. O dată

cu ionii HO^- nou formați iau naștere în cantitate echivalentă, și ionii H_3O^+. Aceștia din urmă migrează spre catod unde se descarcă conform ecuației (14).

Faptul că la anod se descarcă ionii HO^- ai apei, și nu ionii HSO_4^-, se explică astfel: fiecare ion se descarcă la electrod (se depune) la un anumit *potențial de depunere.* Acesta este potențialul electric minim care trebuie să se aplice electrodului ca să se producă o descărcare a ionilor din jurul său. Dacă soluția conține mai mulți ioni cu sarcini de același semn (cationi în jurul catodului sau anioni în jurul anodului) se depun întîi ionii cu potențialul cel mai scăzut. Ionii HO^- necesită un potențial mai scăzut decît ionii HSO_4^- și de aceea ei sînt singurii care se descarcă. Ionii HSO_4^- rămîn în soluție asigurînd, în continuare, transportul electricității. Concentrația acidului sulfuric din soluție rămîne constantă.

Un fenomen similar se produce la electroliza unei soluții diluate de hidroxid de sodiu. Aceasta conține ioni HO^- în concentrație mare și ioni Na^+. Ionii HO^- se descarcă la anod conform ecuației (15), dînd oxigen molecular. Ionii Na^+ ajunși la catod nu își pierd sarcina; în locul lor se descarcă ionii H_3O^+ ai apei, care necesită un potențial de depunere mai scăzut. O dată cu dispariția ionilor H_3O^+ iau naștere ioni HO^- în cantitate echivalentă cu ionii Na^+ din jurul catodului. Concentrația hidroxidului de sodiu din soluție rămîne astfel constantă.

La electroliza unei soluții de clorură de sodiu, Na^+Cl^-, se petrece la catod aceeași reacție ca la electroliza hidroxidului de sodiu. Dacă soluția este concentrată la anod se formează clor gazos, deoarece se descarcă ionii Cl^-. Simultan se descarcă în proporție mică, și ioni HO^-, conform ecuației (15), căci ionii Cl^- au un potențial de depunere numai puțin mai mic decît ionii HO^-. Se degajă deci, alături de clor, și puțin oxigen. Cu cît soluția este mai diluată, se descarcă mai puțini ioni Cl^- și mai mulți ioni HO^-. La electroliza unei soluții foarte diluate de NaCl se degajă la anod aproape numai O_2.

SCURT ISTORIC

Singurul acid cunoscut în antichitate era oțetul (pe latinește *acetum*). Folosirea soluțiilor de cenușă de plante (*lixivium*, de unde se trage cuvîntul românesc *leșie*) era de asemenea cunoscută romanilor. Cenușa plantelor terestre conține carbonat de potasiu (și silicați); cenușa plantelor marine conține carbonat de sodiu.

Lavoisier, către sfîrșitul sec. al 18-lea, credea că oxigenul este elementul care determină caracterul acid al substanțelor (fiindcă oxizii nemetalelor dau acizi cu apa). În prima jumătate a sec. al 19-lea s-a recunoscut că elementul esențial din acizi este hidrogenul.

Svante Arrhenius, în 1887, a explicat conductibilitatea soluțiilor apoase ale electroliților prin existența ionilor în soluție. Arrhenius credea însă că electroliții sînt compuși din molecule și că ionii se formează numai la dizolvare, prin *disociere electrolitică.* Acizii au fost definiți ca substanțe care dau, prin disociere, ioni de hidrogen, H^+, iar bazele ca substanțe care formează, în același mod, ioni hidroxil, HO^-.

Abia în sec. al 20-lea s-a descoperit că sărurile și hidroxizii metalici sînt formați din ioni atît în stare cristalizată cît și în soluție. Numai acizii și bazele de tipul amoniacului sînt compuse din molecule neutre, care ionizează numai în soluție, însă nu prin disociere electrolitică, ci prin reacție cu apa, în modul arătat în paginile precedente.

EXERCIȚII

1. Dați exemple de reacții în care apa se comportă a) ca un acid și b) ca o bază.

2. O soluție conține 5×10^{-9} moli/l H_3O^+. Soluția este acidă sau bazică?

3. O soluție conținînd ioni HO^- în concentrația de 10^{-4} moli/l este acidă sau bazică?

4. Concentrația ionilor HO^- dintr-o soluție fiind 5×10^{-11} moli/l, care este concentrația ionilor H_3O^+ în acea soluție?

(*Indicație:* se folosește produsul ionic al apei, v.p. 146)

5. Care este concentrația ionilor HO^- într-o soluție ce conține 10^{-5} moli/l H_3O^+?

6. Acidul acetic în concentrație, 0,1 moli/l în soluție apoasă este ionizat în proporție de 1,35%; într-o soluție 0,001 moli/l este ionizat 12%. În care din cele două soluții concentrația ionilor HO^- este mai mare?

(*Indicație:* calculați concentrațiile H_3O^+ și HO^- și comparați valorile obținute.)

7. Într-o soluție diluată de acid acetic în apă se barbotează acid clorhidric gazos. În ce sens variază ionizarea acidului acetic?

8. Hidrogenul sulfurat (H_2S) dizolvat în apă se comportă ca un acid slab. *a.* Să se scrie ecuația chimică a reacției ce are loc la dizolvarea în apă a sării lui de sodiu, sulfura de sodiu (Na_2S). (Se vor scrie doar formulele moleculelor și ionilor care iau efectiv parte la reacție.) *b.* Cum se numește această reacție? *c.* Cum se comportă apa în această reacție, ca un acid sau ca o bază? *d.* Soluția în apă a sulfurii de sodiu este acidă, neutră sau bazică?

CAPITOLUL XIV

SULFUL

Grupa a VI-a a sistemului periodic cuprinde următoarele elemente: *oxigenul*, *sulful*, *seleniul*, *telurul* şi *poloniul*.

Oxigenul se deosebeşte mult de celelalte elemente ale grupei a VI-a prin proprietăţile sale. Seleniul şi telurul apar relativ rar în natură, iar poloniul, un element care se formează prin transformarea radioactivă a radiului, nu se găseşte decît în foarte mici cantităţi, în zăcămintele care conţin şi radiu. Aici ne vom ocupa numai de sulf.

Şi în alte grupe ale sistemului periodic, elementele din perioada a 2-a se deosebesc de elementele (din aceeaşi grupă) aparţinînd perioadelor următoare. Astfel, fluorul diferă mult de clor, azotul de fosfor, carbonul de siliciu, borul de aluminiu etc. Una din cauzele acestei deosebiri (dar nu singura) este că elementele din perioada a 2-a nu pot utiliza decît orbitalis şi *p* şi deci nu pot avea decît 8 electroni pe ultimul înveliş. Elementele din perioadele următoare pot folosi şi orbitali *d* şi deci pot avea mai mulţi electroni pe învelişul exterior.

Starea naturală. Sulful (sau pucioasa) apare în formă elementară în natură, în special în regiunile vulcanice, de ex. în Sicilia şi în Japonia. La noi în ţară se găseşte, în cantităţi mici, în localitatea Pucioasa. În unele locuri, de ex. în S.U.A. (în statul Texas) şi în Mexic se găsesc zăcăminte de sulf în scoarţa pămîntului, la adîncimi de 150—200 metri şi mai mult.

Combinaţiile sulfului, sulfurile şi sulfaţii, sînt mult mai răspîndite în natură. Sulfurile cele mai răspîndite sînt: *pirita*, FeS_2, *calcopirita*, $FeCuS_2$, *galena*, PbS şi *blenda*, ZnS. Pirita, cea mai importantă dintre sulfurile exploatate minier, cristalizează în mari cuburi lucioase aurii şi dure, cu striaţii paralele muchiilor.

Sulfaţii mult răspîndiţi în natură sînt: *ghipsul*, $CaSO_4 2\ H_2O$, *anhidrita*, $CaSO_4$ şi *barita*, $BaSO_4$. Toţi aceşti sulfaţi sînt greu solubili în apă, iar barita este practic insolubilă. Sulfaţii solubili s-au acumulat cu timpul în apa oceanelor; aceasta conţine ioni SO_4^{2-}.

O altă combinaţie a sulfului, *hidrogenul sulfurat*, H_2S, apare în unele gaze naturale în proporţii relativ mari. Recent, prin descoperirea unui astfel de zăcămînt de gaze, Franţa a ajuns pe locul trei în producţia mondială de sulf (pînă atunci ea importa sulf din alte ţări).

Cantităţi importante de sulf se găsesc de asemenea în cărbunii naturali şi în petrol.

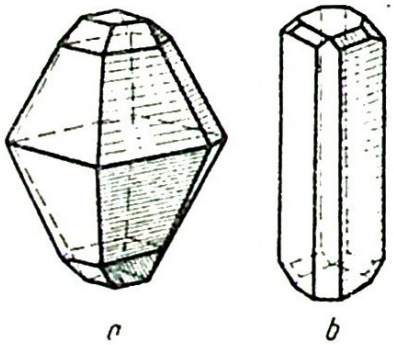
Obţinerea industrială. Sulful nativ, de origine vulcanică, se separă de rocile cu care este amestecat, prin topire. Pentru purificare, sulful se distilă uneori din retorte de fontă, iar vaporii se condensează în camere mari de zid: pe pereţii acestora se depune o pulbere cristalină, numită floare de sulf. Sulful din zăcămintele subterane din S.U.A. şi Mexic se extrage prin sonde compuse din trei tuburi concentrice. Prin tubul exterior se trimite apă, încălzită sub presiune, la 160—170°, care topeşte sulful. Prin tubul interior se trimite aer comprimat care ridică la suprafaţă, prin spaţiul dintre tuburi, sulful topit.

Alotropie şi proprietăţi fizice. Sulful există în mai multe forme alotropice.

La temperatura obişnuită este stabil *sulful rombic.* Aceasta este forma obişnuită sub care este cunoscut sulful. Sulful rombic este galben şi are o duritate mică. El este rău conducător de căldură şi electricitate. În apă este insolubil, de asemenea în alcool şi eter; se dizolvă mai uşor în benzen şi petrol şi uşor în sulfură de carbon.

EXPERIENŢĂ. Se lasă să se evapore încet, într-un cristalizor, o soluţie (filtrată de sulf în sulfură de carbon. Se obţin cristale mari, regulate, de sulf rombic. *(Atenţie! Sulfura de carbon este foarte inflamabilă. Vaporii ei se pot aprinde chiar în contact cu un corp cald.)*

Sulful monoclinic, altă formă alotropică, este stabil între temperatura de 95,5° şi punctul lui de topire (119,2°). Temperatura de 95,5° este *punctul de transformare* al sulfului monoclinic în sulf rombic şi invers. Transformarea celor două forme alotropice una în alta nu este instantanee. Sulful rombic poate exista cîtva timp (în stare nestabilă) peste 95,5° şi, invers, sulful monoclinic poate exista, un timp limitat, sub punctul de transformare. Dacă încălzim repede sulf rombic el se topeşte pe la 112—114°, căci nu are timp să se transforme în întregime în sulf monoclinic.



a *b*

Fig. 46. Cristale de sulf: *a*. rombic şi *b*. monoclinic

EXPERIENŢĂ. Se topeşte sulf într-un creuzet evitînd o ridicare prea mare a temperaturii peste punctul de topire. La răcire, îndată ce se formează o pojghiţă solidă la suprafaţă, aceasta se găureşte în două locuri şi se scurge conţinutul încă lichid, al creuzetului. După răcire se îndepărtează şi pojghiţa; pe pereţi rămîn cristale, cu formă de ace lungi, transparente de sulf monoclinic (fig. 46).

Cristalele de sulf monoclinic se topesc la 119,2°. Ele nu pot fi conservate multă vreme. După cîtva timp îşi pierd luciul şi transparenţa, transformîndu-se în sulf rombic. Se păstrează aparent forma de sulf monoclinic, dar aceste cristale opace sînt formate în realitate din cristale foarte mici de sulf rombic.

Atît sulful rombic cît şi cel monoclinic sînt formaţi din molecule compuse din opt atomi de sulf, S_8 (fig. 47). S-a stabilit că cei opt atomi sînt legaţi între ei sub forma unui inel, fiind plasaţi cîte patru în două planuri paralele. Legăturile dintre atomi sînt covalente (legături de doi elec-

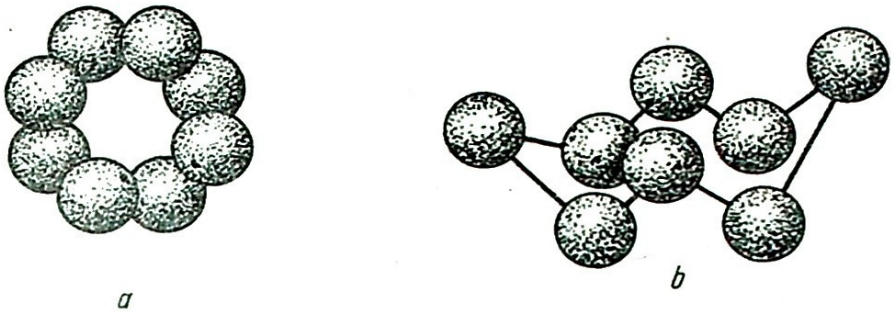


Fig. 47. Molecula sulfului.
a. Poziţiile celor opt atomi care compun molecula S_8 („vedere de sus").
b. Altă reprezentare a aceleiaşi molecule, scoţînd în relief legăturile covalente („vedere laterală").

troni). Sulful monoclinic se deosebeşte de sulful rombic numai prin modul în care moleculele S_8 sînt orînduite în reţelele cristalelor respective (reţele moleculare).

Sulful lichid şi sulful amorf. Sulful topit este un lichid galben şi mobil (adică de viscozitate mică). Încălzit la temperaturi mai ridicate, viscozitatea creşte şi culoarea se închide. La 230°, viscozitatea este atît de mare încît lichidul practic nu mai curge din vas. La temperatură mai înaltă viscozitatea scade din nou. La 450° sulful fierbe.

EXPERIENŢĂ. Se topeşte sulf într-un balonaş de sticlă şi apoi se încălzeşte topitura, observîndu-se transformările descrise mai sus.

Se încălzeşte zece minute sulf topit la 250°, apoi se toarnă în apă rece, în vînă subţire. Se obţin fire de *sulf plastic*, un material brun, amorf, elastic. Firele acestea, proaspăt preparate, se pot lungi prin tracţiune, pînă la circa zece ori lungimea iniţială. Cînd tracţiunea încetează, firele de sulf plastic revin aproximativ la lungimea iniţială, întocmai ca nişte fire de cauciuc.

Fenomenele descrise mai sus se explică astfel. La topire se formează întîi un lichid compus din molecule S_8. Acestea, avînd o formă regulată, alunecă uşor una faţă de alta, aşa că viscozitatea este mică. La ridicarea temperaturii, inelele moleculelor de sulf se desfac prin ruperea unei covalenţe şi dau molecule S_8 deschise care, avînd valenţe libere, sînt firesc nestabile; ele se unesc multe între ele, dînd lanţuri lungi, compuse din numeroşi atomi de sulf. Asemenea molecule compuse dintr-un mare număr de atomi se numesc *macromolecule*. Lanţurile de atomi ale macromoleculelor au o formă neregulată, încolăcită sau de spirale (sau mai corect de elice). La exercitarea unei tracţiuni ele se întind, întocmai ca un arc metalic, dar revin la forma încolăcită, mai stabilă, cînd încetează tracţiunea.

Vaporii de sulf, obţinuţi sub 450° (prin scăderea presiunii) sînt compuşi din molecule S_8, după cum s-a stabilit prin determinarea densităţii vaporilor. La temperatură mai ridicată, moleculele S_8 se rup în molecule S_2. La 850°, densitatea vaporilor de sulf corespunde unor molecule S_2. Moleculele S_2 sînt în multe privinţe analoge moleculelor de oxigen, O_2. Peste 2 000°, moleculele S_2 încep a disocia în atomi liberi, S.

Proprietăţi chimice. Sulful arde în aer şi mai bine încă în oxigen, dînd *bioxid de sulf*:

$$S + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Bioxid de sulf}}{SO_2}$$

Sulful se combină direct cu multe elemente, de ex. cu halogenii cum sînt fluorul şi clorul, şi cu carbonul.

Sulful se combină, de asemenea, cu multe metale, dînd *sulfuri* (vezi experienţa de la pag 58):

$$S + Zn \longrightarrow \underset{\substack{\text{Sulfură}\\\text{de zinc}}}{ZnS}$$

Cu hidrogenul, sulful se combină direct, dar viteza de reacţie este mică.

Întrebuinţări. Sulful elementar este utilizat, în general, ca materie primă la fabricarea de compuşi cu sulf. În ţările care dispun de zăcăminte de sulf nativ, el este întrebuinţat la fabricarea acidului sulfuric, aşa cum vom vedea mai departe. Sulful este de asemenea consumat în industria unor coloranţi ieftini şi la vulcanizarea cauciucului. Sulful intră şi în compoziţia prafului de puşcă. În agricultură, el serveşte la combaterea unor dăunători.

HIDROGENUL SULFURAT, H_2S

Hidrogenul sulfurat se poate obţine din sulfură feroasă şi un acid tare, de exemplu clorhidric sau sulfuric, diluat.

$$\underset{\substack{\text{Sulfură}\\\text{feroasă}}}{FeS} + 2\ HCl \longrightarrow \underset{\substack{\text{Clorură}\\\text{feroasă}}}{FeCl_2} + \underset{\substack{\text{Hidrogen}\\\text{sulfurat}}}{H_2S}$$

Pentru efectuarea acestei reacţii se utilizează, cel mai bine, aparatul Kipp (vezi pag. 93).

Hidrogenul sulfurat este un gaz incolor, foarte urît mirositor şi toxic. Spre deosebire de moleculele apei, moleculele hidrogenului sulfurat nu sînt asociate prin legături de hidrogen. Hidrogenul sulfurat este relativ uşor solubil în apă.

Hidrogenul sulfurat arde în aer cu flacără albastră, dînd bioxid de sulf şi apă:

$$2\ H_2S + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ SO_2 + 2\ H_2O$$

Cu o cantitate insuficientă de aer, arderea nu este completă şi se formează, alături de apă, sulf elementar:

$$2\ H_2S + O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ S$$

EXPERIENȚĂ. În flacăra de H_2S arzînd la capătul unui tub de sticlă îngustat în flacără (vezi fig. 48), se ține un corp rece, de exemplu o capsulă de porțelan; pe aceasta se depune sulf. De asemenea se depune sulf (amorf) cînd se apropie flacăra de suprafața apei dintr-un vas.

Reacția aceasta de ardere incompletă se utilizează pentru recuperarea hidrogenului sulfurat, din diferite gaze reziduale, sub formă de sulf elementar.

Hidrogenul sulfurat este un agent reducător. El este oxidat de halogeni:

$$H_2S + I_2 \longrightarrow 2\ HI + S$$

Hidrogenul sulfurat, numit și *acid sulfhidric*, este un acid slab. Soluțiile apoase ale hidrogenului sulfurat sînt acide față de turnesol, ceea ce dovedește că ele conțin ioni de hidroniu:

$$H_2S + H_2O \longrightarrow HS^- + H_3O^+$$

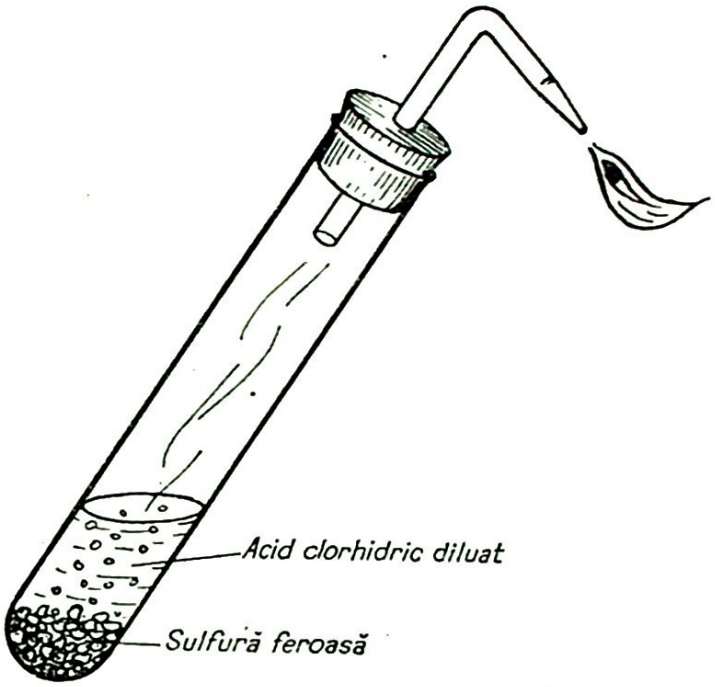


Fig. 48. Arderea hidrogenului sulfurat.

Sulfuri. Sulfurile metalelor se obțin prin combinarea directă a sulfului cu multe metale, de ex. cu ferul, zincul, aluminiul etc.

Hidrogenul sulfurat este un acid bibazic. El poate deci forma cu hidroxidul de sodiu *o sulfură acidă de sodiu* (sulfură monosodică) și *o sulfură neutră* (sulfură disodică):

$$NaOH + H_2S \longrightarrow NaSH + H_2O$$

$$NaOH + NaSH \longrightarrow Na_2S + H_2O$$

Sulfura de sodiu se obține industrial prin reducerea sulfatului de sodiu cu cărbune:

$$Na_2SO_4 + 2\ C \longrightarrow Na_2S + 2\ CO_2$$

Sulfurile metalelor alcaline și sulfura de amoniu sînt singurele sulfuri solubile în apă. Cum hidrogenul sulfurat este un acid slab, sulfura de sodiu este hidrolizată în soluție apoasă (echilibrul de mai jos este deplasat spre dreapta):

$$Na_2S + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaSH$$

sau

$$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HO^- + SH^-$$

Sulfura monosodică, care nu poate fi izolată pură dar există în soluție apoasă este de asemenea slab hidrolizată. De aceea soluția de sulfură monosodică degajă H_2S la fierbere, în apă rămînînd NaOH.

Dintr-o soluție acidulată cu acid clorhidric, conținînd ionii Hg^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} sau As^{3+}, un curent de hidrogen sulfurat precipită sulfurile insolubile: HgS (neagră), PbS (neagră), CuS (neagră), CdS (galbenă) sau As_2S_3 (galbenă). De asemenea hidrogenul sulfurat precipită, însă din soluție amoniacală (conținînd și clorură de amoniu), ionii Mn^{2+}, Fe^{2+}, Ni^{2+} și Zn^{2+} sub formă de sulfuri: MnS (roz), FeS (neagră), NiS (neagră) și ZnS (albă). Aceste sulfuri din urmă sînt solubile în acid clorhidric diluat.

BIOXIDUL DE SULF, SO_2 ȘI ACIDUL SULFUROS, H_2SO_3

Am văzut mai înainte că sulful arde în oxigen sau în aer dînd *bioxid de sulf*. Industrial se obține bioxidul de sulf, în mari cantități, prin arderea sulfurilor metalice (așa-numita „prăjire"), în special a piritei:

$$\underset{\text{Pirită}}{4\ FeS_2} + 11\ O_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxid feric}}{2\ Fe_2O_3} + 8\ SO_2$$

Bioxidul de sulf, astfel obținut, servește pentru fabricarea acidului sulfuric, după cum se va arăta mai departe.

Bioxidul de sulf este un gaz incolor, cu miros înecăcios, care se lichefiază prin comprimare la cîteva atmosfere. Se conservă, lichid, în cilindri de oțel.

Bioxidul de sulf poate fi oxidat de unele substanțe dînd trioxid de sulf (dacă se găsește în soluție apoasă, se formează acid sulfuric); el este deci un agent reducător.

În apă, bioxidul de sulf se dizolvă bine. Soluția apoasă conține *acid sulfuros:*

$$\underset{\substack{\text{Bioxid}\\\text{de sulf}}}{SO_2} + H_2O \rightleftarrows \underset{\substack{\text{Acid}\\\text{sulfuros}}}{H_2SO_3}$$

Bioxidul de sulf este deci anhidrida acidului sulfuros. Acidul sulfuros nu poate fi izolat în stare pură. La încălzirea soluției se degajă tot bioxidul de sulf dizolvat. Echilibrul de mai sus este mult deplasat spre stînga. Majoritatea bioxidului de sulf din soluție este dizolvat fizic; numai cîteva procente sînt combinate cu apa, sub formă de acid sulfuros.

Acidul sulfuros este un acid bibazic slab (mai tare însă decît hidrogenul sulfurat). Prin neutralizare cu baze, acidul sulfuros formează săruri acide și săruri neutre, de ex.:

$NaHSO_3$	Na_2SO_3
Sulfit acid de sodiu[1] (sulfit monosodic)	Sulfit de sodiu (sulfit disodic)

[1] Pentru sărurile monoacide sînt încă uzuale denumiri mai puțin corecte, construite cu prefixul *bi* (bisulfit, bicarbonat etc.).

Tratați cu acizi tari, sulfiții degajă bioxid de sulf, provenit din descompunerea acidului sulfuros:

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + H_2SO_3$$

$$Na_2SO_3 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ NaHSO_4 + H_2SO_3$$

$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + SO_2$$

Acidul sulfuros, în soluție apoasă, este un agent reducător (la fel și soluțiile apoase ale sulfiților). Așa de ex. halogenii, Cl_2, Br_2, I_2, oxidează acidul sulfuros la acid sulfuric:

$$Cl_2 + H_2O + H_2SO_3 \longrightarrow 2\ HCl + H_2SO_4$$

Bioxidul de sulf, în soluție apoasă, oprește fermentațiile, de ex. fermentarea mustului sau oțetirea vinului. Pe această proprietate se bazează folosirea lui în industria alimentară, ca agent de conservare.

TRIOXIDUL DE SULF, SO_3, ȘI ACIDUL SULFURIC, H_2SO_4

Trioxidul de sulf se obține prin oxidarea catalitică a bioxidului de sulf cu oxigen din aer:

$$2\ SO_2 + O_2 \longrightarrow 2\ SO_3$$

Drept catalizator se pot folosi platina fin divizată sau pentoxidul de vanadiu, V_2O_5. Catalizatorul este depus pe un material mineral, numit *suport*, care nu este atacat de oxizii sulfului. Ca substanță suport se poate utiliza, de exemplu, azbestul (un silicat natural, cristalizat în formă de fibre).

Prin combinare cu apa, trioxidul de sulf dă acid sulfuric:

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$$

EXPERIENȚĂ *a. Prepararea catalizatorului.* 5 g fire de azbest, fierte în prealabil cu HCl, spălate cu apă distilată și uscate, se îmbibă cu 3 ml dintr-o soluție de 10% acid cloroplatinic, H_2PtCl_6, în apă. După uscare, se calcinează într-un creuzet de porțelan.

b. După introducerea catalizatorului în tubul orizontal al aparatului din fig. 49 se trimite prin tub un amestec de SO_2 și O_2 (sau aer) și se încălzește. Cînd temperatura atinge 400—500°, se observă formarea unor nori grei de trioxid de sulf, sau mai corect de acid sulfuric provenit din trioxidul de sulf format și vaporii de apă din atmosferă.

Trioxidul de sulf nu poate fi absorbit direct în apă, din cauza ceței intense, greu de condensat, ce se formează. De aceea gazul ce conține trioxid de sulf se trece prin acid sulfuric concentrat, în care trioxidul de sulf se dizolvă. Se obține așa-numitul *acid sulfuric fumans* sau *oleum*, o soluție de SO_3 în H_2SO_4. Acesta se diluează apoi cu apă pentru a obține acid sulfuric de concentrația dorită.

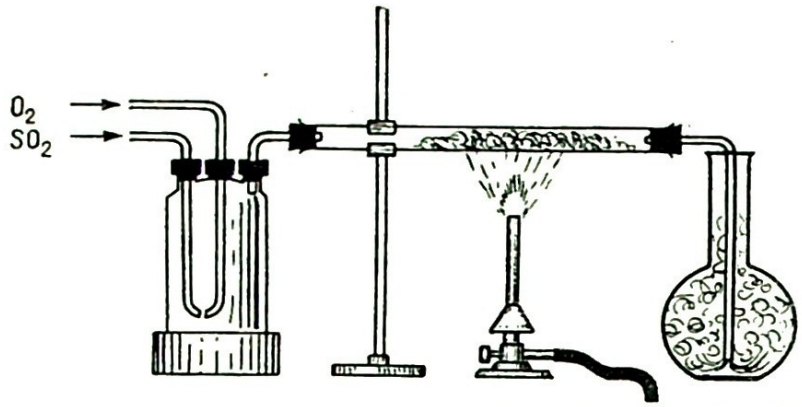


Fig. 49. Oxidarea catalitică a bioxidului de sulf la trioxid de sulf.

Acidul sulfuric este un lichid uleios, incolor și inodor, cu punctul de solidificare +10,4°.

Acidul sulfuric pur, corespunzînd exact formulei H_2SO_4, nu poate fi obținut prin concentrarea unui acid mai diluat (acidul sulfuric concentrat industrial are, de obicei, concentrația 96% în greutate). Pentru a obține acid sulfuric de 100%, se amestecă acid de 96% cu acid sulfuric fumans. Dacă se încălzește acid sulfuric de 100% distilă SO_3 pînă se ajunge la concentrația 98,2%. Dacă se încălzește acid sulfuric mai diluat distilă apă, pînă se atinge aceeași concentrație. Acidul de 98,2% fierbe la 338°. Temperatura de 338° este cel mai înalt punct de fierbere pe care îl poate atinge o soluție de acid sulfuric, la presiunea normală.

Acidul sulfuric de 98,2% are densitatea 1,84. Acidul sulfuric de concentrație mai mare sau mai mică decît 98,2% are o densitate mai mică decît 1,84.

Remarcabilă este marea cantitate de căldură ce se degajă la diluarea acidului sulfuric cu apă. Pentru a evita accidentele (stropirea cu acid sulfuric din cauza fierberii soluției) *la diluare se va turna acidul în apă și nu apa în acid.*

Acidul sulfuric extrage elementele apei (2 H + O) din multe combinații organice, pe care le carbonizează.

EXPERIENȚE. *a.* Cu o vergea de sticlă, muiată în H_2SO_4 conc., se trage o dungă pe o hîrtie și pe pînză de bumbac. Acestea se carbonizează și se rup în locul atins.

b. Se toarnă acid sulfuric peste o soluție concentrată, caldă, de zahăr, conținută într-o eprubetă. Se produce carbonizare abundentă.

c. Se aruncă un cristal de sulfat de cupru, în acid sulfuric conc. După scurt timp, acesta devine alb, prin pierderea apei de cristalizare.

Acidul sulfuric produce arsuri grave pe piele. În cazul unui contact cu acid sulfuric, se va spăla imediat locul cu apă multă, apoi se va aplica pulbere de carbonat monosodic (bicarbonat de sodiu), pînă ce dispare reacția acidă a rănii față de hîrtia de turnesol sau de alt indicator.

Acidul sulfuric este un acid bibazic, ionizînd în două etape succesive. În soluție concentrată, ionizează un singur hidrogen; în soluție diluată ionizează și al doilea;

$$H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+$$
$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+$$

Zincul, ferul și alte cîteva metale se dizolvă în acid sulfuric *diluat*, degajînd hidrogen și dînd sulfații respectivi:

$$Zn + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2$$

Alte metale, cum sînt cuprul, mercurul și argintul, se dizolvă numai în acid sulfuric *concentrat*, cald, dînd sulfați. În loc de hidrogen se degajă bioxid de sulf. În aceste reacții electronii cedați de metal nu dau cu protonii cedați de acid atomi H· și apoi molecule H_2, ci acidul sulfuric este redus la acid sulfuros, respectiv la produșii săi de descompunere, bioxidul de sulf și apa. Pentru o mai bună înțelegere, descompunem (formal) reacția în două reacții parțiale:

$$Cu: \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

$$2\ H_2SO_4 + 2e^- \longrightarrow 2\ H_2O + SO_2 + SO_4^{2-}$$

$$\text{Sumă: } Cu + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\ H_2O$$

La fabricarea industrială a sulfatului de cupru se suflă aer în cursul tratării metalului cu acid. Oxigenul din aer oxidează bioxidul de sulf format la acid sulfuric. Se economisește astfel acid.

Unele metale prezintă un curios fenomen de *pasivitate* față de acidul sulfuric concentrat. Astfel ferul, care se dizolvă ușor în acid sulfuric diluat, este pasiv față de acidul sulfuric concentrat. Datorită acestui fenomen, acidul sulfuric concentrat poate fi transportat în butoaie sau vagoane cisternă de fer. Pasivitatea se datorește formării unui strat subțire de oxid pe suprafața metalului.

Plumbul este rezistent la acidul sulfuric rece, de concentrație mai joasă decît 80%. Rezistența se datorește, în acest caz, formării unui strat subțire de sulfat de plumb, insolubil în acid sulfuric diluat, dar solubil în acid sulfuric concentrat.

Acidul sulfuric concentrat, cald, este un agent oxidant slab. El reacționează cu nemetalele, cum sînt sulful și carbonul, care se oxidează:

$$2\ H_2SO_4 + S \longrightarrow 2\ H_2O + 3\ SO_2$$

$$2\ H_2SO_4 + C \longrightarrow 2\ H_2O + 2\ SO_2 + CO_2$$

Acizii bromhidric și iodhidric de asemenea sînt oxidați de acidul sulfuric concentrat, la halogen elementar. Hidrogenul sulfurat este oxidat de acidul sulfuric concentrat chiar la rece. De aceea acidul sulfuric concentrat nu poate fi utilizat pentru a prepara hidrogen sulfurat din sulfură de fer.

Obținerea industrială a acidului sulfuric. Acidul sulfuric este unul dintre cele mai importante produse ale industriei chimice și se fabrică în cantități foarte mari.

Am văzut mai sus că acidul sulfuric se poate obține prin reacția dintre apă și trioxid de sulf, obținut prin oxidarea bioxidului de sulf. În linii

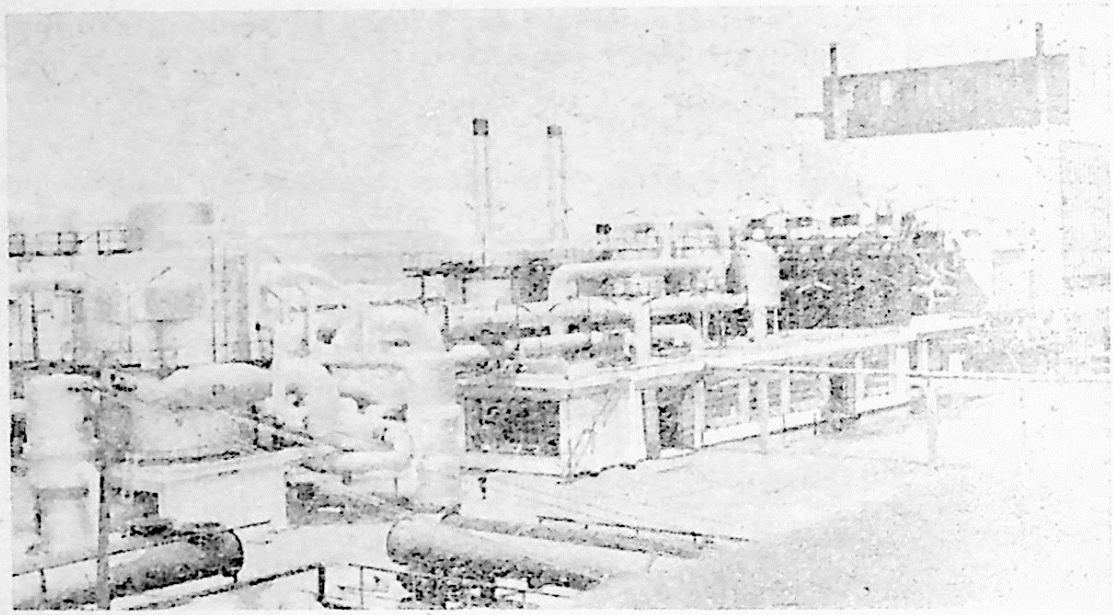


Fig. 50. Vedere a fabricii de acid sulfuric de la Turnu-Măgurele.

mari, aceasta este și calea folosită în industria de fabricare a acidului sulfuric.

În țările care posedă zăcăminte de sulf nativ, bioxidul de sulf necesar se fabrică prin arderea cu aer a sulfului. Dacă există gaze naturale cu hidrogen sulfurat, se arde acesta din urmă.

Se mai poate obține bioxid de sulf și prin arderea sulfurilor naturale: pirită (FeS_2), calcopirită ($CuFeS_2$), galenă (PbS), blendă (ZnS). În acest caz, alături de bioxid de sulf rezultă și oxizii metalelor respective, care se folosesc mai departe în industria metalurgică, pentru obținerea metalelor libere. Acest procedeu este folosit în industria de acid sulfuric din țara noastră, la Năvodari, Turnu-Măgurele, Baia Mare, Valea Călugărească.

Sulfatul de calciu se găsește în natură în mari cantități; el este utilizat pentru obținerea bioxidului de sulf necesar fabricării acidului sulfuric, în țările în care nu există alte resurse de sulf. Pentru aceasta, sulfatul de calciu se calcinează cu cărbune, argilă și nisip, la temperatură ridicată (1400°):

$$2\ CaSO_4 + C \longrightarrow 2\ CaO + 2\ SO_2 + CO_2$$

În acest procedeu se consumă cantități mari de combustibil, căci reacția este endotermă. Acest dezavantaj este compensat în parte de faptul că reziduul solid constituie un ciment de bună calitate (argila și nisipul se adaugă, pe de o parte, pentru a coborî temperatura de reacție, iar pe de alta, pentru ca la sfîrșit să se obțină și ciment).

Există două procedee de oxidare a bioxidului de sulf, folosite industrial. În unul din ele se folosește catalizatorul de pentoxid de vanadiu și el poartă numele de *procedeu prin contact*. Celălalt, mai puțin avantajos și

aplicat din ce în ce mai rar, utilizează oxizi de azot; el se numeşte *procedeul camerelor de plumb.*

În *procedeul camerelor de plumb*, gazele conţinînd bioxid de sulf sînt trecute prin camere uriaşe (al căror volum total ajunge uneori la cîteva mii de metri cubi), făcute din tablă de plumb (rezistentă la acid sulfuric). Pe la partea de sus a acestor camere se introduce apă, sub formă de ploaie fină, şi bioxid de azot (NO_2, numit şi hipoazotidă). Acesta oxidează acidul sulfuros, rezultat din SO_2 şi apă, la acid sulfuric, trecînd în oxid de azot (NO):

$$H_2SO_3 + NO_2 \longrightarrow H_2SO_4 + NO$$

Aeful, introdus simultan, reface apoi bioxidul de azot:

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

Unul din dezavantajele procedeului camerelor de plumb este acela că acidul sulfuric rezultat nu are o concentraţie mai mare de 78%.

Procedeul prin contact, care este mult mai răspîndit, poate furniza acid sulfuric de orice concentraţie (chiar şi oleum). În cele ce urmează vom examina mai amănunţit acest procedeu, ca pe un exemplu reprezentativ pentru industria chimică. Deşi unele aspecte vor fi mult simplificate, iar altele cu totul omise, vom putea totuşi să ne facem o imagine despre modul în care decurg procesele chimice industriale, despre natura şi complexitatea problemelor legate de fabricarea unui produs chimic.

Prima fază în fabricarea acidului sulfuric este, aşa cum am văzut, obţinerea bioxidului de sulf, şi pentru aceasta trebuie arsă, de exemplu, pirita. Există multe procedee de ardere a piritei, folosind diverse tipuri de cuptoare. Dintre toate, cel mai avantajos este cel redat în figura 51. Cuptorul acesta cilindric, aşezat vertical, are la partea inferioară un grătar. Pe grătar se toarnă continuu pirită sub formă de granule, sulfîndu-se în acelaşi timp aer pe la partea inferioară. Curentul puternic de aer face ca particulele de pirită şi de oxid feric (Fe_2O_3), format prin ardere, să se ridice şi să plutească tot timpul. În ansamblu, materialul granular are aspectul unui fluid, cu particulele în continuă agitaţie. Starea aceasta este numită *pat fluidizat.* Amestecarea intimă a particulelor solide cu aerul insuflat permite menţinerea unei temperaturi uniforme şi constante în toată masa stratului. Faţă de alte

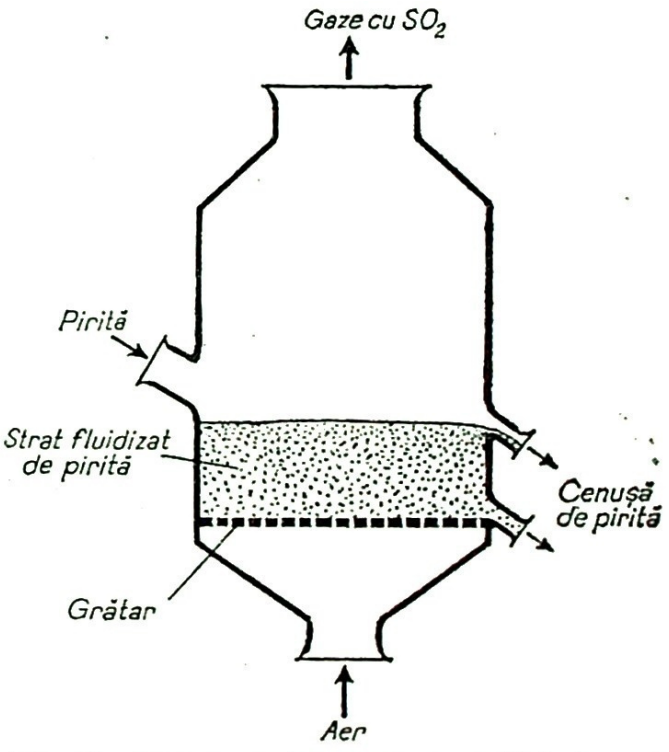


Fig. 51. Cuptor pentru arderea piritei în pat fluidizat.

procedee, arderea în pat fluidizat prezintă încă multe alte avantaje. De altfel, acest procedeu de „fluidizare" a materialelor solide este larg folosit în industria chimică.

În timpul arderii, unele granule se fărîmiţează, iar altele, dimpotrivă, se aglomerează. Particulele mici, uşoare, de cenuşă, formează astfel un strat superior, iar cele mari, mai grele decît restul materialului, un strat inferior. Cenuşa, conţinînd în cea mai mare parte oxid feric, este evacuată continuu la cele două nivele la care ajunge.

Reacţia de ardere a piritei este puternic exotermă (pentru pornirea ei este însă necesar ca pirita să fie încălzită iniţial la temperatură ridicată). Căldura care se degajă trebuie eliminată, cu ajutorul unui agent de răcire, deoarece ridicarea excesivă a temperaturii produce o serie de neajunsuri importante. Răcirea se poate realiza, de exemplu, introducînd în interiorul masei fluidizate nişte ţevi prin care circulă apă rece (ele nu sînt reprezentate în figura 51). Apa iese sub formă de aburi fierbinţi, care sînt utilizaţi pentru încălzire în altă parte (în acest fel energia calorică nu se iroseşte).

Pe la partea superioară a cuptorului ies gazele fierbinţi ce conţin bioxidul de sulf. Aceste gaze antrenează şi particule solide de material (praf) şi de aceea ele sînt trecute printr-o instalaţie electrică de desprăfuire. Aici particulele sînt întîi electrizate şi apoi reţinute de plăci încărcate cu electricitate statică (Fabricarea acidului sulfuric poate fi urmărită în continuare pe desenul schematic din figura 52.)

În pirita folosită se găsesc şi cantităţi mici de sulfură de arsen. Prin ardere, aceasta dă trioxid de arsen (As_2O_3). Fiind volatil la temperatură ridicată, acest compus iese, în mare parte, o dată cu gazele fierbinţi ce conţin SO_2. Trioxidul de arsen este însă o componentă nedorită, deoarece inactivează („otrăveşte") catalizatorul folosit mai departe pentru oxidarea la SO_3. Pentru îndepărtarea lui, gazele ce ies din instalaţia de desprăfuire sînt întîi răcite (se reduce în acest fel volatilitatea trioxidului de arsen) şi apoi trecute printr-o instalaţie electrică asemănătoare celei de desprăfuire, unde sînt reţinute particulele de As_2O_3.

După operaţiile de purificare, gazele ce conţin SO_2 ajung în instalaţia de oxidare catalitică, numită sobă de contact. Deşi platina ar asigura un grad mai mare de transformare, şi la o temperatură mai scăzută, se foloseşte

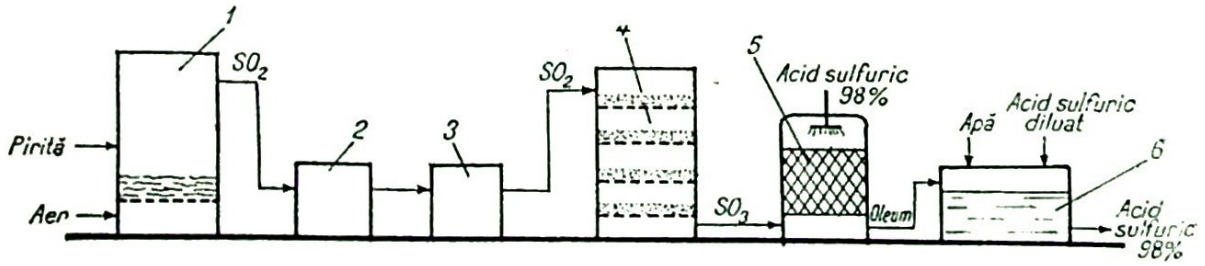


Fig. 52. Schema instalaţiei folosite la fabricarea acidului sulfuric prin procedeul de contact pornind de la pirită.

1. Cuptorul pentru arderea piritei; 2. instalaţia de desprăfuire; 3. instalaţia pentru reţinerea trioxidului de arsen; 4. soba de contact; 5. turnul de absorbţie a anhidridei sulfurice; 6. vas pentru diluarea oleumului.

totuşi catalizator de pentoxid de vanadiu. Acesta din urmă are avantajul de a fi mai rezistent la otrăvirea cu As_2O_3; în acelaşi timp el este, bineînţeles, mai ieftin (platina este un metal rar şi scump).

În soba de contact, catalizatorul de pentoxid de vanadiu, depus pe un suport inert, este aşezat pe nişte grătare orizontale (există însă şi alte tipuri de sobe de contact). Gazele cu SO_2 şi oxigen străbat straturile de catalizator încălzite; se produce reacţia de oxidare la anhidridă sulfurică.

Gazele ce conţin SO_3 circulă apoi, de jos în sus, printr-un turn umplut cu material ceramic. Prin partea superioară a turnului se introduce acid sulfuric 98%, care absoarbe cel mai bine trioxidul de sulf. Materialul ceramic, pe care se scurge acidul, asigură o suprafaţă mare de contact între lichid şi gaz şi deci o bună dizolvare. Pe la baza turnului se scurge acid sulfuric fumans (oleum).

Ultima operaţie este diluarea oleumului cu acid sulfuric diluat şi cu apă, pentru obţinerea acidului sulfuric de 98%.

Întrebuinţările acidului sulfuric. Acidul sulfuric este cel mai ieftin şi cel mai mult întrebuinţat dintre toţi acizii. El serveşte la fabricarea îngrăşămintelor fosfatice pentru agricultură, a sulfaţilor utilizaţi în industrie sau în agricultură (cum sînt sulfaţii de fer, de cupru şi de amoniu). El este folosit şi în industria chimică organică (explozivi, coloranţi). Acidul sulfuric este utilizat de asemenea la rafinarea petrolului. Cantităţi mai mici de acid sulfuric se consumă pentru umplerea acumulatoarelor cu plumb.

Sulfaţii. Acidul sulfuric formează două serii de săruri: *sulfaţii neutri* şi *sulfaţii acizi:*

Na_2SO_4	$NaHSO_4$
Sulfat de sodiu	Sulfat acid de sodiu (sulfat monosodic)

Sulfaţii de fer, $FeSO_4$, de zinc, $ZnSO_4$, de cupru, $CuSO_4$, de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3$ şi alţi cîţiva sînt uşor solubili în apă. Sulfaţii de bariu, $BaSO_4$ şi de plumb ,$PbSO_4$ sînt insolubili în apă. Ionul de bariu este reactivul specific al ionului de sulfat, pe care îl precipită cantitativ din soluţia sa apoasă:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4\downarrow$$

În chimia analitică se utilizează de obicei, ca reactiv, clorura de bariu, solubilă în apă:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4\downarrow + 2\ HCl$$

ACIDUL TIOSULFURIC, TIOSULFATUL DE SODIU

Acidul tiosulfuric, $H_2S_2O_3$, este nestabil. Sărurile sale, *tiosulfaţii*, sînt substanţe stabile, cristalizate.

Tiosulfatul de sodiu se obţine prin adiţia sulfului la sulfiţi, în soluţie apoasă la fierbere:

$$Na_2SO_3 + S \longrightarrow \underset{\text{Tiosulfat de sodiu}}{Na_2S_2O_3}$$

Prin acidularea soluţiei diluate a unui tiosulfat se pune în libertate acidul tiosulfuric nestabil, care se descompune imediat în sulf şi acid sulfuros.

Soluţia de tiosulfat de sodiu dizolvă săruri de argint, ca AgCl şi AgBr. Pe această proprietate se bazează utilizarea tiosulfatului în fotografie, în operaţia numită fixare.

STAREA DE OXIDAŢIE

Capacitatea de combinare a unui element, într-un compus oarecare, se poate caracteriza prin aşa-numita *stare de oxidaţie*. Starea de oxidaţie este egală cu sarcina *formală* pe care o are elementul respectiv, dacă se consideră *formal* că toţi atomii sînt ionizaţi, în aşa fel însă ca suma tuturor sarcinilor să fie egală cu sarcina moleculei.

Pentru a înţelege mai bine cum se află starea de oxidare să considerăm un exemplu simplu, şi anume hidrogenul sulfurat (H_2S). Se atribuie fiecărui atom de hidrogen, *în mod formal*, o sarcină 1+ (deoarece hidrogenul nu are decît un singur electron). Pentru ca, în ansamblu, această combinaţie să fie neutră, sulful trebuie să aibă sarcina 2—:

$$H^+S^{2-}H^+$$

Starea de oxidaţie a sulfului în hidrogenul sulfurat este egală cu sarcina lui formală, deci 2—.

În general, atunci cînd se atribuie sarcinile formale, se consideră că elementele electronegative, acceptoare de electroni, au sarcini negative, iar elementele electropozitive, donoare de electroni, sarcini pozitive.

Pentru a stabili starea de oxidare a unui element în combinaţiile sale cu oxigenul, pornim de la premisa că oxigenul are starea de oxidare 2—, iar grupa HO starea de oxidaţie 1—. În consecinţă, în bioxidul de sulf, acidul sulfuros şi în sulfiţi, sulful este în starea de oxidaţie 4+; în trioxidul de sulf, acidul sulfuric şi sulfaţi, sulful este în starea de oxidaţie 6+:

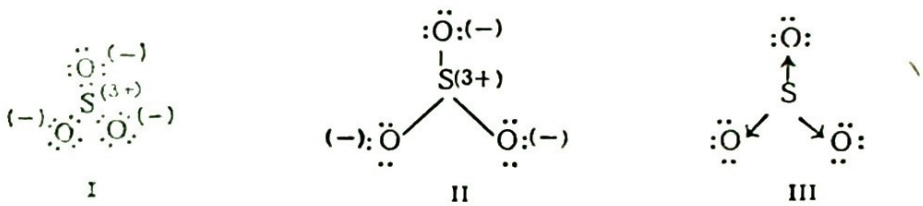
$S^{4+}(O^{2-})_2$	$[S^{4+}(O^{2-})_3]^{2-}$	$S^{4+}O^{2-}(HO^-)_2$
Bioxidul de sulf	Ionul de sulfit	Acidul sulfuros
$S^{6+}(O^{2-})_3$	$[S^{6+}(O^{2-})_4]^{2-}$	$S^{6+}(O^{2-})_2(HO^-)_2$
Trioxidul de sulf	Ionul de sulfat	Acidul sulfuric

Amintim că formulele de felul celor de mai sus şi, în general, noţiunea de stare de oxidaţie, au un caracter formal. În realitate, combinaţiile oxigenate ale sulfului şi ale altor nemetale nu sînt compuse din ioni, ci sînt *combinaţii covalente.*

STRUCTURA COMBINAȚIILOR OXIGENATE ALE SULFULUI

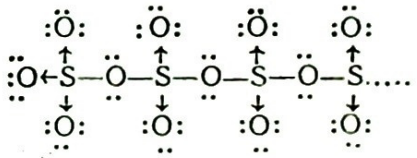
Pentru a formula corect combinațiile sulfului, trebuie să ținem seama de numărul electronilor de valență ai elementelor din aceste combinații și de regula octetului.

Să considerăm întîi *trioxidul de sulf*. După cum se știe oxigenul necombinat, ca și sulful are șase electroni în stratul său de valență. Cea mai simplă reprezentare a structurii trioxidului de sulf este următoarea: fiecare atom de oxigen își completează octetul formînd o legătură de doi electroni cu o pereche de electroni ai sulfului. O asemenea legătură are proprietățile unei covalențe, dar diferă de o covalență obișnuită prin faptul că ambii electroni provin de la același atom (atomul de sulf). O asemenea legătură se numește *legătură coordinativă*. Legăturile coordinative sînt legături polare; atomul acceptor capătă o sarcină negativă, iar atomul donor o sarcină pozitivă, pentru fiecare legătură formată. Cum însă molecula, în ansamblul ei, este neutră, aceste sarcini sînt compensate în interiorul ei și de aceea se numesc *sarcini formale* (și se scriu în paranteze). Putem scrie pentru trioxidul de sulf formule ca I, II sau III, echivalente între ele. (Amintim că o liniuță, într-o formulă de structură, este simbolul unei legături de doi electroni.) În formula III, legăturile coordinative sînt reprezentate prin săgeți, pornind de la atomul donor spre cel acceptor de electroni. În formule de tipul III nu mai este necesar se scriem sarcinile formale.

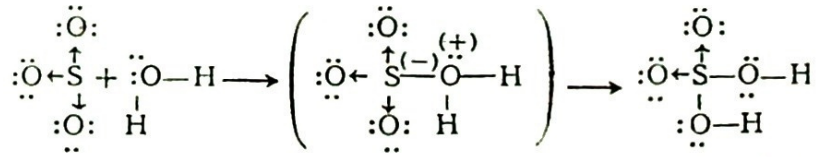


I II III

După cum se vede din aceste formule, atomii de oxigen au octete complete, dar atomul de sulf are un octet incomplet. Aceasta explică multe dintre proprietățile trioxidului de sulf, de ex. formarea de polimeri prin unirea mai multor molecule:



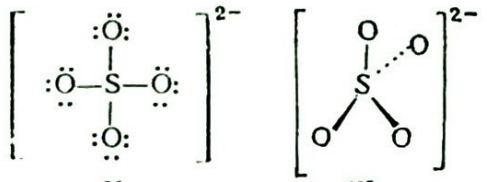
sau reacția trioxidului de sulf cu apa:



Trioxid de sulf — Apă — Intermediar — Acid sulfuric (IV)

În produșii aceastor reacții atomul de sulf are un octet complet. De asemenea, el are octet complet în ionul de sulfat (V), provenit din acidul sulfuric (IV), prin pierderea a doi protoni. Ionul de sulfat are două sarcini negative. Aceste două sarcini negative nu pot fi atribuite unor anumiți atomi de oxigen, ci sînt repartizate uniform asupra tuturor celor patru atomi

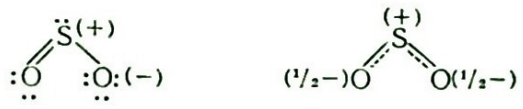
de oxigen, adică asupra ionului întreg. Situația aceasta se reprezintă prin înscrierea ionului complex în paranteze pătrate (V):



V VI

Formula V este imperfectă prin faptul că sugerează că toți atomii care compun ionul, complex SO_4^{2-} sînt situați în același plan. În realitate acest ion are forma unui tetraedru regulat, în al cărui centru se află atomul de sulf și ale cărui colțuri sînt ocupate de atomii de oxigen-ca în formula VI. (Tetraedrul regulat este o piramidă ale cărei fețe laterale și baza sînt triunghiuri echilaterale.) Cele patru distanțe S—O sînt egale între ele.

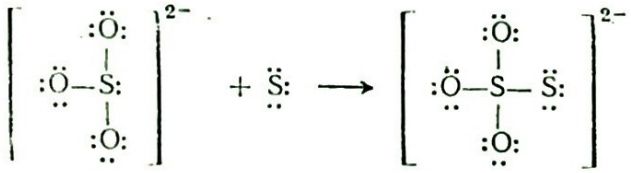
Structura moleculei de bioxid de sulf a fost determinată prin diferite metode fizice. S-a dovedit că molecula are o formă triunghiulară. Cele două legături S—O sînt egale, iar unghiul dintre ele este de 105°. Putem scrie pentru această moleculă o formulă în care toți atomii au octet complet, dacă admitem că unul din atomii de oxigen este dublu legat (adică este unit printr-o legătură de patru electroni) de atomul de sulf, iar celălalt atom este legat printr-o legătură coordinativă. Atomul de sulf mai posedă o pereche de electroni neparticipanți (formula VII).



VII VIII

Dacă formula VII ar reprezenta corect repartiția electronilor în moleculă, cele două legături S—O ar trebui să fie de lungimi inegale (în general, legăturile duble sînt mai scurte decît legăturile simple). Măsurătorile fizice arată însă că cele două legături S—O sînt egale. Este deci foarte probabil că o pereche de electroni este uniform repartizată între cei doi atomi O și atomul S. În consecință sarcina negativă (formală) este și ea egal repartizată între cei doi atomi de oxigen, ca în formula VIII.

Reacția de formare a ionului de tiosulfat din sulf și ion de sulfit se poate formula astfel:



În ionul de tiosulfit apare deci o legătură S—S.

EXERCIȚII

1. *a.* Care este volumul de aer cu care trebuie amestecat un litru de hidrogen sulfurat gazos pentru ca acesta să ardă la sulf elementar? (Volumele sînt considerate în aceleași condiții de temperatură și presiune.)

b. Cît sulf se depune în această ardere dacă volumele sînt măsurate în condiții normale?

2. Să se calculeze densitatea în g/l a vaporilor de sulf la 450° și la 850°, la presiunea de 1 atm.

(*Indicație:* se va ține seama de variația cu temperatura a numărului de atomi din moleculă.)

3. *a.* Care este concentrația maximă (exprimată în procente de volum) de bioxid de sulf ce se poate realiza în aer, într-o cameră închisă, prin arderea sulfului?

b. Dar prin arderea blendei (ZnS)?

4. Ce cantitate de sulf trebuie arsă într-o cameră cu un volum de 100 m^3, pentru a realiza o concentrație de bioxid de sulf de 1% în volume?

5. Se trec 200 l aer (măsurat la 0° și 1 atm) care conține 3% (în volume) bioxid de sulf, peste un catalizator de platină încălzit. Cît acid sulfuric de 60% se va forma la dizolvarea gazelor în apă?

6. Să se calculeze densitatea unei soluții de acid sulfuric a cărui concentrație, exprimată în două moduri diferite, este: 50% acid (procente de masă) și 700 g acid la litru.

CAPITOLUL XV

AZOTUL. AERUL. GAZELE RARE

Azotul (numit și nitrogen) este primul element din grupa a V-a a sistemului periodic. Azotul este componenta principală a aerului. Aerul constituie cea mai importantă rezervă de azot din natură, căci mineralele conținînd azot sînt foarte rare. În aer azotul se găsește sub formă de molecule N_2. Azotul este o componentă importantă a materiei organice vii, din plante și animale.

AERUL

Compoziție. Aerul este un amestec de gaze, printre care *azotul* apare în proporția cea mai mare.

Compoziția aerului uscat (în procente de volum)

Azot	78%
Oxigen	21%
Gaze rare	1%

In afară de aceste gaze, atmosfera mai conține proporții variabile de bioxid de carbon (în special în regiunile industriale și, în general, ale aglomerațiilor omenești), de vapori de apă, unele gaze reziduale industriale (de ex. oxid de carbon și hidrocarburi nearse, din gazele de eșapament ale automobilelor), pulberi și microorganisme.

Înălțimea atmosferei nu poate fi exact stabilită, căci aerul se rărește treptat cu altitudinea, așa că nu există o limită precisă între atmosferă și spațiul cosmic. Se găsește încă aer, foarte rarefiat, la înălțimile de cîteva sute de kilometri, la care ajung sateliții artificiali și se produc aurorele boreale.

În straturile superioare ale atmosferei, la 22 km și mai sus, se formează ozon, în cantitate mică, din oxigen sub influența luminii ultraviolete a soarelui. Deși se găsește în cantitate foarte mică în atmosferă, ozonul are o importanță mare căci absoarbe cea mai mare parte a luminii ultraviolete. Absorbția luminii ultraviolete, adică transformarea energiei ei radiante

în căldură, încălzește, pe de o parte, straturile superioare ale atmosferei, iar pe de altă parte împiedică ajungerea acestor radiații la suprafața planetei, unde ar omorî ființele vii.

Straturile superioare ale atmosferei au o compoziție puțin mai mare în gazele cu mase atomice mici, neon și heliu, decît straturile inferioare. În acele regiuni se produce deci o separare a gazelor, în funcție de densitate, sub efectul gravitației.

Proprietăți. După cum se știe, aerul este un gaz, fără gust și fără miros. Aerul exercită o presiune asupra pămîntului, numită presiune atmosferică. La nivelul mării, această presiune este de circa 1 kg/cm^2.

Un litru de aer pur, în condiții normale, cîntărește 1,293 g. Densitatea aerului este frecvent utilizată ca unitate de densitate pentru gaze. Masa moleculară medie a aerului este 28,9.

Datorită conținutului său în oxigen, aerul întreține arderile. Aerul are o importanță covîrșitoare pentru existența vieții pe Pămînt. Animalele iau din aer oxigenul necesar metabolismului lor, iar plantele bioxidul de carbon.

Aerul lichid. Lichefierea aerului ne este cunoscută de la fizică. În legătură cu fenomenul de lichefiere, vom aminti aici că unele gaze pot fi transformate în lichid prin simpla mărire a presiunii (comprimare), la temperatura ambiantă. Printre acestea se numără: clorul (Cl_2), bioxidul de sulf (SO_2), amoniacul (NH_3) și bioxidul de carbon (CO_2). Gazele acestea se conservă, în recipiente de oțel, în stare lichidă. Alte gaze, numite uneori *gaze permanente*, nu pot fi lichefiate, la temperatura ambiantă, oricît de mare ar fi presiunea la care sînt comprimate. Printre aceste gaze se numără: azotul (N_2), oxigenul (O_2), hidrogenul (H_2), argonul (Ar) și heliul (He). Gazele din această clasă se conservă în recipiente de oțel, în stare gazoasă. În stare lichidă ele se pot păstra în recipiente izolate termic, dar deschise, pentru a permite evaporarea progresivă.

În general, un gaz nu poate fi lichefiat prin comprimare decît dacă este totodată răcit sub o anumită temperatură, numită *temperatura critică* a gazului (v. tabela).

Temperaturile critice ale unor gaze

Gaze lichefiabile prin comprimare	Cl_2	SO_2	NH_3	CO_2	
	144°	154°	132°	31°C	
Gaze permanente	N_2	O_2	Ar	H_2	He
	—147°	—118°	—122°	—240°	—268°C

După cum se vede, cele trei gaze principale din aer (N_2, O_2 și Ar) au temperaturi critice mai scăzute decît temperatura ambiantă. Pentru a fi lichefiat, aerul trebuie deci să fie răcit în timpul comprimării.

Mașinile utilizate pentru lichefierea aerului se bazează pe următorul principiu: aerul se comprimă întîi, apoi este lăsat să se destindă, ceea ce produce o răcire a sa. (Răcirea la destindere se datorește desfacerii legăturilor slabe ce iau naștere, între molecule, în gazele comprimate.) Destinderea și răcirea care o însoțește au loc într-un aparat constituit din două tuburi

concentrice; prin tubul exterior circulă aerul destins rece, iar prin cel interior circulă, în sens contrar, aerul comprimat cald. După un anumit timp, aerul comprimat se răcește sub temperatura sa critică și se lichefiază.

Aerul lichid este colorat slab în albastru. Densitatea lui este apropiată de cea a apei. El produce un frig intens (—183°) și din această cauză unele obiecte, cum ar fi cauciucul, pluta, fructele, devin casante sau sfărîmicioase după cufundarea în aer lichid.

Întrebuințările aerului. Datorită conținutului său în oxigen, aerul este utilizat pentru întreținerea diferitelor arderi. Sub formă de aer comprimat, el servește la acționarea unor mecanisme (arme pneumatice, unele mașini-unelte), la ventilație, pentru anumite lucrări sub apă și pentru realizarea de pulverizări (la stropirea cu antidăunători, la vopsire, zugrăvire etc.).

Aerul lichid este folosit pentru fabricarea unor explozivi, și ca agent de răcire în procesele care necesită temperaturi joase. De asemenea, din el se pot obține azot și oxigen, prin distilare fracționată.

GAZELE RARE

Grupa gazelor rare cuprinde șase elemente: heliul (He), neonul (Ne), argonul (Ar), kriptonul (Kr), xenonul (Xe) și radonul (Rn).

Stare naturală și izolare. *Heliul* se găsește în concentrație foarte mică în atmosferă. Se izolează din unele gaze combustibile naturale, compuse în cea mai mare parte din metan. Heliul din aceste gaze provine din descompunerea unor elemente radioactive, aflate în vecinătatea zăcămintelor de metan.

Neonul, *argonul*, *kriptonul* și *xenonul* se izolează din aerul atmosferic, prin distilări fracționate repetate. Cel mai abundent dintre aceste elemente este argonul (0,93% în volume). Celelalte gaze rare apar în aerul atmosferic, în concentrații mult mai mici. *Radonul*, elementul cu numărul atomic 86, se formează în transformările elementelor radioactive.

Proprietăți. Gazele rare sînt monoatomice, adică sînt constituite din atomi liberi. Forțele de atracție dintre atomi sînt foarte slabe și din cauza aceasta punctele de fierbere și de topire ale gazelor rare sînt foarte joase. Heliul, de exemplu, pentru a fi lichefiat, trebuie răcit la —268,9°C (4,2°K). Nici o altă substanță nu are un punct de fierbere atît de coborît. Heliul mai are și o altă proprietate unică, care reflectă aceste forțe slabe: el este singura substanță care nu poate fi solidificată la nici o temperatură, dacă nu este supusă unei presiuni. Heliul devine solid la 1,1°K, la o presiune de 26 atm.

Gazele rare, numite uneori și gaze nobile sau gaze inerte, prezintă o extraordinară inerție chimică față de toate celelalte elemente. Această comportare se datorește faptului că stratul de valență este complet ocupat cu electroni. Recent s-au putut prepara totuși compuși ai gazelor rare. Astfel xenonul încălzit cu fluor, la 400°, dă naștere unei *tetrafluoruri*, XeF_4, ală-

turi de o *difluorură*, XeF_2, și de o *hexafluorură*, XeF_6. O *tetrafluorură de kripton*, KrF_4, a fost obținută din kripton și fluor, sub influența descărcărilor electrice, la temperatura aerului lichid. Compușii aceștia sînt însă nestabili; ei se descompun ușor la încălzire sau în prezența apei.

Întrebuințări. Heliul servește uneori la umplerea baloanelor pentru cercetarea atmosferei. Heliul lichid este folosit pentru menținerea unor temperaturi extrem de joase.

Neonul servește la umplerea tuburilor de descărcări electrice, folosite ca reclame luminoase de culoare portocalie. Într-o măsură mai mică sînt folosite în acest scop și celelalte gaze rare, care produc diferite culori.

Cantități mari de argon sînt consumate pentru realizarea de atmosferă inertă în unele procese metalurgice cum ar fi sudura electrică a oțelului inoxidabil, aluminiului, magneziului și altor metale. Argonul și, în cazuri mai rare, kriptonul servesc la umplerea becurilor electrice. (În afară de gazele rare, toate celelalte gaze reacționează cu filamentul incandescent de wolfram.)

AZOTUL

Obținerea azotului. 1. *Din aer.* Azotul se obține industrial din aer lichid prin distilare fracționată. Distilă mai întîi azotul (p.f. —196°) și apoi oxigenul (p.f. — 183°). Se mai poate obține azot din aer, combinînd oxigenul din acesta cu hidrogen, fosfor sau alte elemente care se oxidează ușor. Unele substanțe organice (de ex. pirogalolul, în prezență de hidroxid de sodiu, în soluție apoasă) absorb oxigenul din aer la temperatura camerei. Azotul obținut din aer conține de obicei și gazele rare din acesta.

2. *Din combinații.* Azot pur se obține prin descompunerea unor combinații ale sale, de ex. a azotitului de amoniu:

$$\underset{\text{Azotit de amoniu}}{NH_4NO_2} \longrightarrow N_2 + 2\ H_2O$$

Pentru efectuarea acestei reacții se amestecă soluții concentrate de clorură de amoniu, $NH_4^+Cl^-$, cu azotit de sodiu, $Na^+NO_2^-$. La încălzire, ionii NH_4^+ și NO_2^- reacționează dînd azot care, nefiind solubil, se degajă din soluție.

Proprietăți. Azotul este un gaz incolor și inodor. Moleculele azotului sînt compuse din doi atomi legați printr-o legătură covalentă triplă. Cum atomul de azot are cinci electroni de valență, fiecare atom, din molecula N_2, are un octet complet:

$$:N \equiv N:$$

Moleculele de azot sînt extrem de stabile (pentru ruperea lor este necesară o energie foarte mare) și deci nereactive. Azotul molecular, N_2 se combină numai cu puține elemente, anume cu hidrogenul, cu oxigenul și cu cîteva metale.

Întrebuinţări. Azotul se întrebuinţează în cantităţi mari la fabricarea amoniacului şi a acidului azotic. De asemenea, el este folosit ca atmosferă inertă în diferite procese în care se pot produce reacţii nedorite cu oxigenul din aer.

AMONIACUL, NH_3

Obţinere. 1. *Prepararea amoniacului din sărurile de amoniu.* Tratate cu baze tari, sărurile de amoniu pun în libertate amoniac:

$$\underset{\text{Sulfat de amoniu}}{(NH_4)_2SO_4} + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NH_3 + Na_2SO_4 + 2\ H_2O$$

$$\underset{\text{Clorură de amoniu}}{2\ NH_4Cl} + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + CaCl_2 + 2\ H_2O$$

Ţinînd seama numai de ionii care reacţionează efectiv, ambele reacţii de mai sus pot fi formulate astfel:

$$NH_4^+ + HO^- \rightleftarrows NH_3 + H_2O$$

2. *Sinteza directă din elemente.* Azotul se combină direct cu hidrogenul, într-o reacţie reversibilă:

$$N_2 + 3\ H_2 \rightleftarrows 2\ NH_3$$

Sinteza amoniacului din elemente este o reacţie slab exotermă. Cu alte cuvinte, reacţia reversibilă formulată mai sus decurge de la stînga la dreapta cu o (slabă) degajare de energie: reacţia inversă, de la dreapta la stînga, este endotermă, adică decurge cu absorbţie de energie.

Reacţiile reversibile ascultă de următoarea lege:

Ridicarea temperaturii deplasează echilibrul în favoarea reacţiei endoterme, iar scăderea temperaturii în favoarea reacţiei exoterme.

Aşadar: la temperatură ridicată amoniacul se descompune; la temperatură joasă, se formează amoniac. Concluzia practică pe care o tragem din această regulă este că, pentru a obţine un randament mare de amoniac trebuie să efectuăm reacţia la temperatură cît mai joasă.

Există însă un motiv pentru care nu putem coborî temperatura sub o anumită limită şi anume: *viteza de reacţie scade o dată cu scăderea temperaturii.* (În majoritatea reacţiilor, ridicarea temperaturii cu 10° provoacă aproximativ o dublare a vitezei de reacţie.) Prin urmare: dacă scădem tempe-

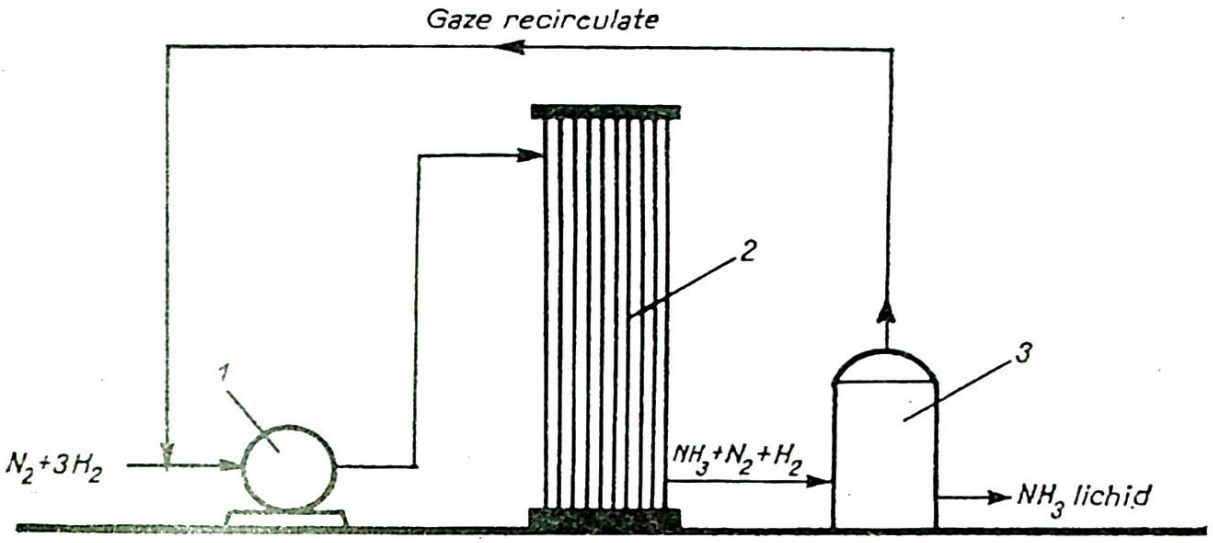


Fig. 53. Schema instalației pentru fabricarea amoniacului.
1. Compresor; 2. reactor catalitic; 3. răcitor.

ratura sub o anumită limită, combinarea hidrogenului cu azotul devine atît de lentă, încît reacția nu mai este aplicabilă practic.

Sînt două metode pentru a mări viteza unei reacții. Una este ridicarea temperaturii (neaplicabilă aici din motivele arătate). A doua metodă este folosirea unui *catalizator*. Catalizatorul folosit în sinteza amoniacului este magnetita, Fe_3O_4, topită cu mici cantități de oxid de aluminiu, Al_2O_3 și hidroxid de potasiu, KOH. La începutul reacției magnetita este redusă de hidrogenul din gaze la fier metalic, care este catalizatorul propriu-zis.

Chiar în prezența catalizatorului, temperatura de reacție nu poate fi scăzută mult sub 500°. În aceste condiții se transformă în amoniac numai 10—15% din azotul și hidrogenul din gaze. De aceea amestecul de gaze se trece de multe ori în circuit închis, peste catalizator, condensîndu-se prin răcire, la fiecare trecere, amoniacul format și completîndu-se cantitățile de H_2 și N_2 consumate. Se lucrează la presiuni variind între 300 și 1000 atm.

În figura 53 se poate vedea schema de principiu a instalației pentru fabricarea amoniacului.

La noi în țară se fabrică amoniac la Roznov, Craiova, Tîrgu-Mureș, Victoria, Făgăraș, Turnu-Măgurele.

Legea diminuării constrîngerii. *(Principiul lui Le Chatelier.)* Numim sistem chimic o cantitate definită dintr-o substanță sau din mai multe substanțe, la o temperatură și o presiune (sau la concentrații) definite.

O lege generală naturală (formulată întîia oară de Le Chatelier, în 1885) sună astfel:

Cînd se exercită o constrîngere asupra unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în sensul în care constrîngerea este diminuată.

Prin cuvîntul constrîngere se înţelege orice acţiune exercitată dinafara sistemului şi care tinde să modifice condiţiile care determină echilibrul, ca temperatura, presiunea sau concentraţia.

Astfel cînd se măreşte temperatura, echilibrul se deplasează în sensul în care se consumă căldură; este favorizată reacţia endotermă. Cînd se micşorează temperatura este favorizată reacţia exotermă.

Cînd se măreşte presiunea unui sistem în echilibru, echilibrul se deplasează în sensul formării componentei cu volum mai mic. Firește, cum reacţiile între substanţele solide şi lichide au loc cu variaţii mici de volum (pentru că solidele şi lichidele sînt puţin compresibile), variaţiile de presiune influenţează mai ales reacţiile dintre gaze, cînd acestea au loc cu variaţie de volum. Un exemplu de o asemenea reacţie este sinteza amoniacului. După cum se vede din ecuaţia chimică de mai sus, amestecul de azot şi hidrogen (1 mol N_2 + 3 moli H_2) are (la aceeaşi presiune şi temperatură) un volum dublu decît amoniacul format în reacţie (2 moli NH_3). Sinteza amoniacului din elemente are deci loc cu o scădere la jumătate a volumului; mărirea presiunii favorizează prin urmare formarea amoniacului. De aceea în industrie se lucrează la presiune cît mai înaltă.

Redăm aici cîteva cifre, anume moli de NH_3 ce se formează din 100 moli de 3 H_2 + N_2, la 400°, cînd se variază presiunea:

1 atm	100 atm	300 atm	600 atm
0,44	25	43	55

Disocierile termice sînt favorizate de o scădere a presiunii. Ca exemplu menţionăm disocierea metanului (CH_4) în carbon şi hidrogen:

$$CH_4 \longrightarrow C + 2\,H_2$$

În această reacţie volumul gazului (la temperatură constantă) se dublează (volumul carbonului solid fiind neglijabil). Scăderea presiunii favorizează deci această reacţie.

Concentraţia influenţează echilibrele chimice ale reacţiilor avînd loc în soluţie, în acelaşi mod ca presiunea în cazul reacţiilor între gaze. Un exemplu de reacţie reversibilă, avînd loc în soluţie, influenţată de concentraţia reactanţilor, este ionizarea acizilor slabi, cum este acidul acetic. S-a arătat înainte că acidul acetic ionizează considerabil mai mult în soluţie diluată decît în soluţie concentrată:

$$CH_3COOH + H_2O \underset{\text{concentrare sau adăugare de } H_3O^+}{\overset{\text{diluare}}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + H_3O^+$$

Dacă într-o soluţie apoasă de acid acetic adăugăm ioni de hidroniu, în concentraţie mare (de ex. adăugăm un acid tare cum este acidul clorhidric), echilibrul se deplasează de la dreapta la stînga, astfel încît să se consume H_3O^+ şi să se formeze mai mult acid CH_3COOH neionizat. În general: *dacă*

se mărește concentrația uneia din componentele unui sistem în echilibru, sistemul se deplasează astfel încît concentrația componentei prezente în exces să scadă.

Termodinamica chimică este un capitol al chimiei fizice care se ocupă în special cu legile echilibrelor chimice și cu variațiile energiei ce se degajă sau se absoarbe în reacțiile chimice. Principiul lui Le Chatelier este o expresie calitativă a unor ecuații matematice exacte ale termodinamicii chimice.

Proprietățile amoniacului. Amoniacul este un gaz incolor, cu miros puternic înecăcios. Masa sa moleculară este 17. Amoniacul este deci mai ușor decît aerul (masa moleculară medie a gazelor din aer fiind 28,9).

Amoniacul se lichefiază prin comprimare și se conservă lichid în rezervoare de oțel, pe care nu-l atacă (amoniacul dizolvă însă cuprul, în prezența oxigenului).

Molecula de amoniac are forma unei piramide turtite, cu baza triunghiulară (vezi fig. 54). Atomul de azot ocupă vîrful piramidei, iar cei trei atomi de hidrogen colțurile bazei. Perechea de electroni neparticipanți ocupă un orbital al atomului de azot.

Amoniacul este foarte solubil în apă. Un litru de apă dizolvă circa 1100 litri amoniac, la 20°. Prin încălzirea soluției de amoniac sau prin barbotarea unui gaz inert, cum este aerul, prin acea soluție, amoniacul este gonit în întregime.

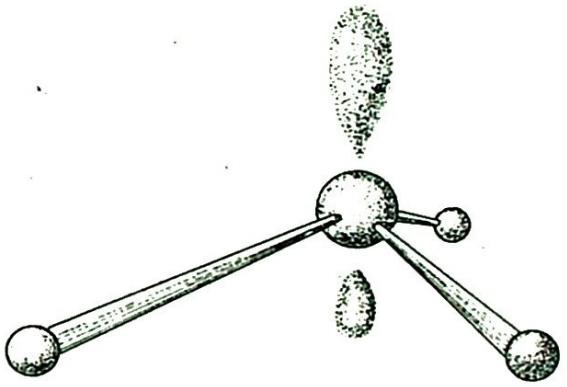


Fig. 54. Modelul spațial al moleculei de amoniac (NH_3). Sfera mare reprezintă atomul de azot, iar sferele mici atomii de hidrogen. Deasupra și dedesubtul atomului de azot este figurat orbitalul ocupat de cei doi electroni neparticipanți.

Pentru a afla starea de oxidație a azotului din amoniac, se atribuie atomilor de hidrogen sarcini formale 1 + (așa cum am procedat și în cazul compușilor sulfului). Pentru ca molecula să fie în ansamblu neutră, atomul de azot trebuie să aibă sarcina formală 3—, $N^{3-}(H^+)_3$. Starea de oxidație a azotului din amoniac este deci 3—.

Amoniacul este o bază, adică acceptă un proton cedat de un acid. Soluția apoasă de amoniac este de asemenea bazică. Ea înălbăstrește hîrtia de turnesol și înroșește fenolftaleina. Bazicitatea soluției apoase de amoniac se datorește faptului că o mică parte din amoniacul dizolvat în apă reacționează cu aceasta, în reacție reversibilă:

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HO^-$$

Se poate deci spune că soluția de amoniac în apă conține hidroxid de amoniu. O substanță cu formula NH_4OH nu poate fi însă izolată fiindcă, la încălzirea soluției, reacția decurge în sens invers, obținîndu-se

numai amoniac şi apă (HO^- este o bază tare, iar NH_4^+ este un acid slab; baza tare acceptă un proton de la acidul slab).

Săruri de amoniu. Cu acizii tari, amoniacul formează săruri de amoniu, cristalizate, solubile în apă, de ex.:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

Clorură de amonu

$$2\,NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Sulfat de amoniu

EXPERIENŢĂ. Se toarnă într-o eprubetă 3—4 cm^3 de oluţie concentrată de amoniac, iar în alta acelaşi volum de acid clorhidric concentrat. Apropiind gurile eprubetelor se formează un fum abundent, constituit din cristale mici de clorură de amoniu. (Cele două substanţe au reacţionat în stare de gaz.)

Sărurile acestea conţin ionul (cationul) complex de amoniu. El ia naştere prin fixarea unui proton la perechea de electroni neparticipanţi ai azotului din molecula de amoniac (se formează astfel o legătură covalentă):

$$:NH_3 + H^+ \longrightarrow \left[\begin{array}{c} H \\ | \\ H-N-H \\ | \\ H \end{array}\right]^+$$

Amoniac Proton cedat de acid Ion de amoniu

Legătura covalentă în care electronii puşi în comun provin doar de la unul din atomi se numeşte *legătură coordinativă*. Legătura coordinativă nu se deosebeşte de o legătură covalentă obişnuită decît prin modul de formare.

În ionul de amoniu, cei patru atomi de hidrogen sînt echivalenţi, adică legaţi de atomul central de azot prin covalenţe de acelaşi fel (nu se poate distinge hidrogenul acceptat de la acid). Ionul de amoniu are structura spaţială a unui tetraedru regulat, în al cărui centru se află atomul de azot şi ale cărui colţuri sînt ocupate de atomii de hidrogen (vezi fig. 55). Sarcina electrică este repartizată uniform asupra întregului ion.

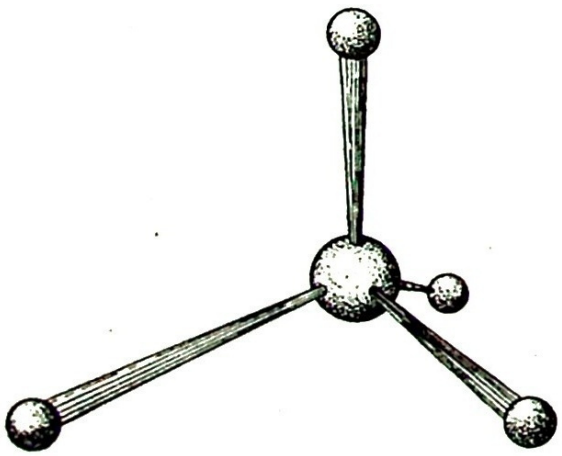


Fig. 55. Modelul spaţial al ionului de amoniu (NH_4^+).

Amoniacul fiind o bază relativ slabă, sărurile de amoniu se descompun (disociază) termic (în absenţa apei), la temperaturi cu atît mai joase cu cît acidul este mai slab. Astfel clorura de amoniu, NH_4Cl, încălzită peste 300°, se volatilizează, descompunîndu-se în NH_3 şi HCl. La rece,

aceste substanțe se recombină, dînd clorura de amoniu cristalizată. Carbonatul de amoniu $(NH_4)_2CO_3$ (sarea de amoniu a acidului carbonic, H_2CO_3, un acid slab) disociază chiar la temperatura camerei. Carbonatul de amoniu miroase puternic a amoniac și, lăsat la aer, se volatilizează după cîtva timp.

Bazele tari deplasează amoniacul, care este o bază slabă, din sărurile lui:

$$NH_4Cl + NaOH \longrightarrow NH_3 + NaCl + H_2O$$

Pe această reacție se bazează o metodă simplă de identificare a sărurilor de amoniu; amoniacul degajat se recunoaște după mirosul lui caracteristic sau cu ajutorul unui indicator.

EXPERIENȚĂ. Se introduce puțină clorură sau sulfat de amoniu pe fundul unei eprubete și apoi cîteva pastile (sau granule) de hidroxid de sodiu. Se toarnă în eprubetă cîteva picături de apă, care să umezească substanțele solide. După puțin timp, la gura eprubetei se simte mirosul de amoniac.

Se ține o bucățică de hîrtie de turnesol deasupra gîtului unei sticle de acid clorhidric concentrat căreia i s-a scos dopul, pînă ce indicatorul se colorează roșu. Hîrtia de indicator este ținută apoi la gura eprubetei în care s-a făcut experiența de mai sus. Culoarea indicatorului devine albastră, din cauza prezenței amoniacului.

Întrebuințările amoniacului și ale sărurilor de amoniu. Amoniacul este utilizat în industrie ca materie primă pentru fabricarea altor produse chimice, cum ar fi sărurile de amoniu, acidul azotic și carbonatul de sodiu (așa cum vom vedea mai departe). El este de asemenea întrebuințat într-un procedeu de fabricare a mătăsii artificiale. Amoniacul lichid poate fi folosit direct ca îngrășămînt; în acest scop, el este injectat în sol, la o adîncime mică. Soluția apoasă de amoniac servește ca reactiv în laborator.

Cele mai mari cantități de săruri de amoniu (în special sulfat și azotat) sînt întrebuințate ca îngrășăminte agricole, pentru îmbogățirea conținutului de azot al solului.

Clorura de amoniu, numită și țipirig, se folosește ca decapant la lipirea metalelor (datorită acidului clorhidric format prin descompunerea ei la încălzire, suprafața metalului este curățată de oxizi). Ea este utilizată și la fabricarea bateriilor electrice (elemente uscate) și în industria textilă.

Carbonatul de amoniu este amestecat, ca „praf de copt", cu aluatul. La încălzire în cuptor el se descompune producînd gaze (CO_2 și NH_3), care fac ca aluatul să crească.

Sulfatul de amoniu este utilizat, sub formă de soluție, la impregnarea lemnului, pentru a-l face ignifug (rezistent la foc).

Azotatul de amoniu se descompune la încălzire și dă gaze. Prin inițiere cu o capsă, descompunerea ia un curs exploziv. Datorită acestei proprietăți el este folosit drept component al unor explozivi.

HIDRAZINA, $H_2N—NH_2$

Hidrazina se obține prin acțiunea hipocloritului de sodiu asupra amoniacului în soluție apoasă. Se formează întîi *cloramina*, o combinație nestabilă, care în parte se oxidează cu hipocloritul de sodiu pînă la azot molecular, în parte reacționează cu o nouă moleculă de amoniac dînd *hidrazina:*

$$NH_3 + NaOCl \longrightarrow \underset{\text{Cloramină}}{NH_2Cl} + NaOH$$

$$NH_2Cl + NH_3 + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Hidrazină}}{H_2N—NH_2} + NaCl + H_2O$$

Din soluția obținută se precipită hidrazina sub formă de sulfat greu solubil.

La încălzirea sulfatului de hidrazină cu o soluție concentrată de hidroxid de sodiu distilă *hidratul de hidrazină*, $H_2N—NH_2 \cdot H_2O$, un lichid vîscos, cu miros slab de amoniac. Din acest hidrat se prepară hidrazina pură prin distilare peste hidroxid de sodiu solid, care reține apă.

Hidrazina este un lichid incolor (p.f. 113,5°; p.t. 1,4°) foarte avid de apă. Hidrazina este o bază biacidă. Ea poate forma săruri cu 1 sau 2 echivalenți de acid. Hidrazina este un agent reducător energic. Ea reduce de exemplu ionii metalelor nobile pînă la metalul liber, transformîndu-se în azot molecular.

De la hidrazină derivă o serie de combinații organice importante, prin înlocuirea de atomi de hidrogen cu resturi de hidrocarburi.

Hidrazina este folosită în industrie ca reducător și ca materie primă pentru fabricarea unor medicamente și antidăunători. De asemenea, este utilizată drept combustibil pentru rachete (ca oxidant se folosește apa oxigenată).

HIDROXILAMINA, $NH_2—OH$

Pentru prepararea hidroxilaminei se trece un curent de bioxid de sulf printr-o soluție apoasă de sulfit acid de sodiu și azotit de sodiu:

$$NaNO_2 + NaHSO_3 + SO_2 \longrightarrow HO—N\begin{matrix}\diagup SO_3Na \\ \diagdown SO_3Na\end{matrix}$$

Se obține astfel sarea de sodiu a acidului hidroxilamin-disulfonic, care se hidrolizează apoi în soluție diluată de acid sulfuric, obținîndu-se *sulfatul acid de hidroxilaminiu* (o sare a hidroxilaminei):

$$HO—N(SO_3Na)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow HO—\overset{+}{N}H_3]HSO_4^- + Na_2SO_4$$

Sulfat acid de hidroxilaminiu

Hidroxilamina liberă (cristale, p.t. 33°) se prepară din sărurile ei, prin tratare cu baze. Ea este o substanță nestabilă, de aceea se utilizează de obicei sărurile de hidroxilaminiu, care sînt stabile.

Hidroxilamina este o bază, mai slabă însă decît amoniacul. În soluție alcalină ea este un reducător puternic.

Hidroxilamina formează importanți derivați organici și de aceea este folosită ca materie primă pentru industria chimică organică. În laborator ea este utilizată și ca reducător.

OXIZII ȘI OXIACIZII AZOTULUI

OXIDUL DE AZOT, NO

Obținere. 1. *Sinteza din elemente.* Azotul se combină cu oxigenul numai la temperatura foarte ridicată a arcului electric. S-a observat formarea de oxid de azot la producerea de scîntei electrice în aer:

$$N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO$$

Reacția de la stînga la dreapta este puternic endotermă. Conform principiului lui Le Chatelier, randamentul în oxid de azot va fi cu atît mai mare cu cît temperatura este mai ridicată. Calculul și experiența arată că la 2500°C amestecul conține doar 1,8% NO, iar la 3000° numai 4%. Din cauza consumului prea mare de energie, acest procedeu nu este rentabil.

2. *Oxidarea amoniacului cu oxigen.* Amoniacul arde, deși greu, în oxigen sau în aer, dar singurii produși ai reacției sînt azot și apă:

$$4NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O$$

În prezența unui catalizator de platină, la temperatură înaltă, amoniacul se oxidează cu oxigen sau aer dînd oxid de azot:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O$$

Cum amestecul conține, de obicei, oxigen în exces, oxidul de azot se oxidează în continuare, la oxizi superiori ai azotului, așa cum vom vedea mai departe.

EXPERIENȚĂ. Aparatul reprezentat în fig. 56 se compune dintr-un vas spălător umplut cu soluție concentrată de amoniac, un tub de uscare în formă de U, umplut cu oxid de calciu (CaO, var nestins) și alte două vase spălătoare, umplute cu acid sulfuric și destinate uscării aerului. În tubul de sticlă, de preferință greu fuzibilă (tub de combustie), orizontal, se introduce un strat de circa 5 cm de azbest platinat (vezi prepararea pag. 157). Pe la ciocul vasului de filtrare conic se suge aer cu o trompă de vid. După ce se încălzește tubul puternic, cu un bec Teclu, se reglează curentul de aer cu ajutorul clemelor *a* și *b*, astfel încît prin vasul cu amoniac să treacă circa 100 de bule pe minut, iar prin cele cu acid sulfuric cam de trei ori mai mult. Vasul conic se umple curînd cu vapori nitroși bruni, care împreună cu apa rezultată în reacție formează cîteva picături de acid azotic (conținînd și acid azotos).

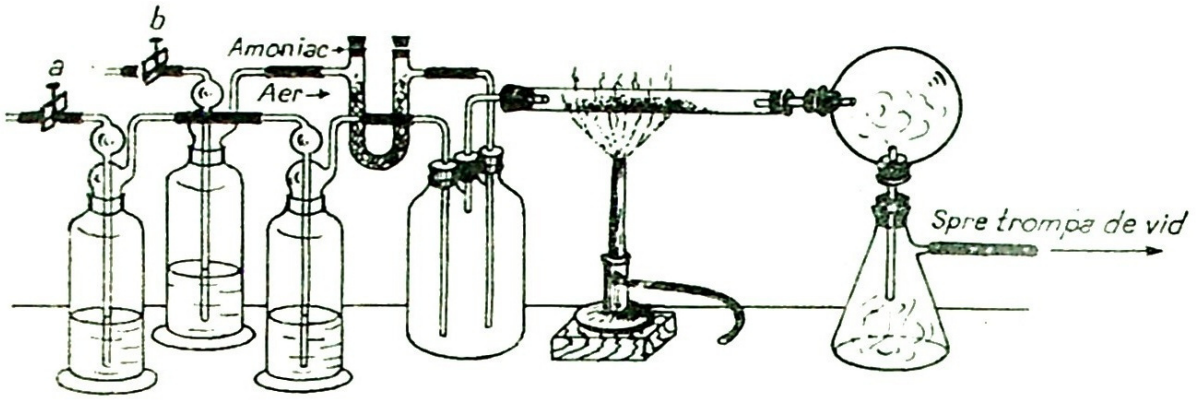


Fig. 56. Oxidarea catalitică a amoniacului.

În industrie se utilizează drept catalizator o sită deasă din sîrmă subțire de platină aliată cu rhodiu, prin care se trece, cu viteză mare, amestecul de amoniac și aer (fig. 57). Catalizatorul se încălzește numai la început; căldura reacției (exotermă) menține apoi catalizatorul la temperatura de reacție (circa 1000°). Se transformă astfel pînă la 98% din amoniac în oxid de azot, care este folosit mai departe pentru obținerea acidului azotic.

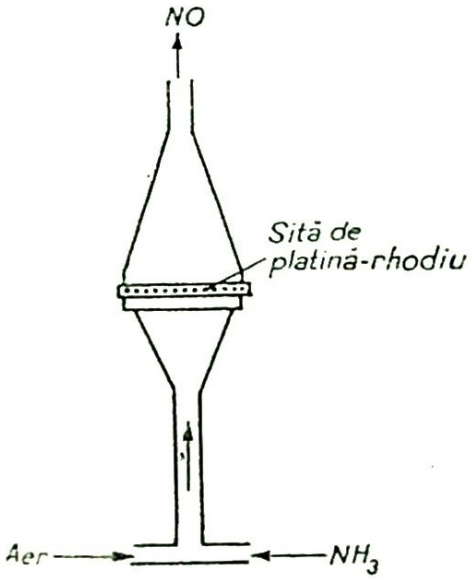


Fig. 57. Obținerea industrială a oxidului de azot, prin oxidarea amoniacului cu aer peste o sită de platină-rhodiu.

Proprietăți. Oxidul de azot este un gaz incolor, greu condensabil. Mirosul său nu poate fi perceput căci, îndată ce vine în contact cu aerul, oxidul de azot se combină cu oxigenul dînd hipoazotida:

$$\underset{\text{Oxid de azot}}{2\ NO} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Hipoazotidă}}{2\ NO_2} \qquad (1)$$

HIPOAZOTIDA, NO_2

Hipoazotida este un gaz de culoare brună Intensitatea culorii variază în mod neașteptat cu temperatura: la 150° culoarea este brună neagră, la 20° este brună deschisă, iar la — 10° se depun cristale incolore. Variația aceasta a culorii se datorește reacției dintre două molecule de hipoazotidă, ducînd la tetroxid de azot incolor:

$$\underset{\text{Hipoazotidă}}{2\ NO_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Tetroxid de azot}}{N_2O_4}$$

La temperatura de aproximativ 0°, echilibrul este complet deplasat spre dreapta, iar la 150° spre stînga.

Hipoazotida se comportă ca anhidrida mixtă a acizilor azotic şi azotos. Ea reacţionează imediat cu apa, dînd ambii aceşti acizi:

$$\underset{\text{Hipoazotidă}}{2\ NO_2} + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid azotic}}{HNO_3} + \underset{\text{Acid azotos}}{HNO_2} \qquad (2)$$

Reacţia nu se opreşte aici, căci acidul azotos este oxidat de hipoazotidă la acid azotic cu formare de oxid de azot:

$$HNO_2 + NO_2 \longrightarrow HNO_3 + NO \qquad (3)$$

Reacţia totală, care are loc, se poate formula ca sumă a reacţiilor (2) şi (3):

$$3\ NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ HNO_3 + NO$$

Dacă este de faţă şi oxigen, oxidul de azot trece în hipoazotidă, conform ecuaţiei (1), iar hipoazotida reacţionează în continuare cu apa conform ecuaţiei (2). Întreaga cantitate de hipoazotidă este astfel transformată în acid azotic.

ACIDUL AZOTIC, HNO_3

Preparare. Acidul azotic se prepară prin absorbţia în apă a oxizilor de azot, aşa cum s-a arătat mai sus.

În industrie gazele conţinînd NO, provenind de la oxidarea amoniacului pe catalizatorul de platină, sînt conduse în *turnuri de oxidare*, în care oxidul de azot se combină cu oxigen şi cu apă, dînd acid azotic conform reacţiilor de mai sus. Se obţine astfel un acid azotic de circa 60%. În unele procedee se lucrează cu oxigen sub presiune, în loc de aer, obţinîndu-se acid azotic concentrat.

În ţara noastră acidul azotic este fabricat la Roznov, Făgăraş, Victoria, Craiova.

Proprietăţi. Acidul azotic pur este un lichid incolor, fumegător, cu densitatea 1,52 şi p.f. 86°. Acidul azotic numit fumans, din industrie, are de obicei concentraţia de 98% şi este colorat gălbui, din cauza unei mici cantităţi de hipoazotidă dizolvată. Pentru multe scopuri industriale, se utilizează un aşa-numit acid azotic concentrat, cu un conţinut de 67—69% HNO_3 şi densitatea 1,41. (Soluţiile mai concentrate de acid azotic fumegă la aer.)

Atomul de hidrogen din molecula acidului azotic este legat de oxigen; formula acidului azotic mai poate fi deci scrisă: $HO{-}NO_2$. Dacă atribuim sarcini formale, rezultă: $HO^{-}N^{5+}(O^{2-})_2$. În acidul azotic, starea de oxidaţie a atomului de azot este deci 5+.

Acidul azotic este un acid tare.

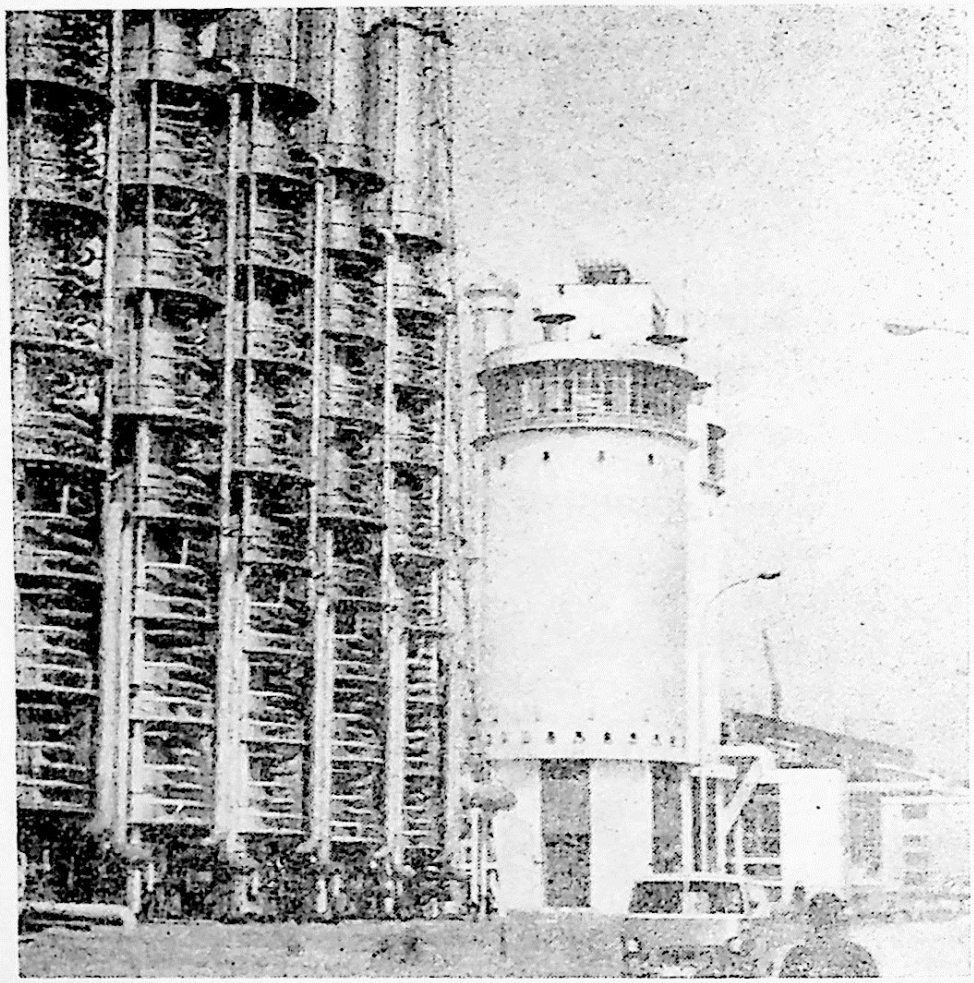


Fig. 58. Coloanele de absorbție ale instalației pentru fabricarea acidului azotic și turnul de granulare al azotatului de amoniu de la Combinatul Chimic Craiova.

Acidul azotic concentrat este un oxidant puternic. El oxidează sulful pînă la acid sulfuric, iar fosforul și arsenul, la acizii fosforic și arsenic. În aceste reacții, acidul azotic este redus la NO, N_2O_3 sau NO_2.

EXPERIENȚE. *a.* Un bețișor de brad aprins la un capăt, de asemenea un cărbune incandescent, continuă să ardă puternic, cînd sînt introduse într-o eprubetă conținînd puțin acid azotic fumans. Se degajă „vapori nitroși", adică hipoazotidă.

b. Cîteva picături de terebentină, turnate peste acid azotic fumans, ard cu flacără și mult fum.

Acidul azotic oxidează puternic multe substanțe organice, de exemplu pluta și cauciucul. Pe piele acidul azotic produce o colorație galbenă intensă datorită formării unor compuși nitrici (reacția xantoproteică), iar în cantitate mai mare produce arsuri ce se vindecă greu.

Acidul iodhidric este oxidat de acidul azotic pînă la iod; hidrogenul sulfurat explodează, cînd este introdus în acid azotic fumans.

Cu metalele care cedează uşor electroni (care trec uşor în ionii lor), cum sînt zincul şi ferul, acidul azotic *diluat* reacţionează la fel ca acizii clorhidric sau sulfuric dînd azotaţii respectivi şi hidrogen:

$$Zn + 2\ HNO_3 \longrightarrow H_2 + Zn(NO_3)_2$$

Metalele cum sînt cuprul şi argintul se dizolvă în acid azotic formînd de asemenea azotaţi, dar electronii cedaţi de metal nu sînt acceptaţi de protonii cedaţi de acid, ci reduc acidul azotic la oxid de azot. Pentru o mai bună înţelegere, descompunem (formal) reacţia în două reacţii parţiale:

$$3\ Ag^0 \longrightarrow 3\ Ag^+ + 3e^-$$
$$4\ H^+\ 4\ NO_3^- + 3\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O + NO + 3\ NO_3^-$$

Sumă: $3\ Ag + 4\ HNO_3 \longrightarrow 3\ AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$

Numai cîteva metale, cum ar fi aurul şi platina, nu se dizolvă în acid azotic. Acidul azotic poate fi astfel utilizat pentru a separa aurul de argint. Aurul şi platina se dizolvă într-un amestec de acid clorhidric concentrat (3 părţi) şi acid azotic (1 parte), aşa-numita *apă regală*.

Unele metale comune, cum sînt ferul, cromul şi aluminiul, nu sînt atacate de acidul azotic concentrat (aluminiul nici de cel diluat). Pasivitatea lor se datoreşte probabil formării unui strat protector subţire, de oxizi, pe suprafaţă metalului.

Întrebuinţări. Acidul azotic se fabrică în mari cantităţi, fiind utilizat pentru fabricarea îngrăşămintelor agricole (în special a azotatului de amoniu), a explozivilor şi a nitro-derivaţilor organici. De asemenea, el este utilizat ca oxidant în industria chimică organică.

Azotaţii (nitraţii). Azotaţii tuturor metalelor sînt solubili în apă. Ei se obţin din metale şi acid azotic, mai rar din oxizii, hidroxizii sau carbonaţii metalelor şi acid azotic.

Azotaţii de calciu, sodiu şi potasiu, cunoscuţi sub numele de salpetru, se formează din deşeuri animale, prin acţiunea unor microorganisme şi au fost multă vreme singura sursă de azotaţi. În natură se găseşte un singur zăcămînt mare de azotat de sodiu, într-o regiune din Chile. Acest salpetru de Chile a fost exploatat la sfîrşitul sec. al 19-lea şi începutul sec. 20, fiind utilizat ca îngrăşământ şi ca materie primă pentru obţinerea acidului azotic (prin tratare cu H_2SO_4 şi distilare în vid). Importanţa salpetrului de Chile a scăzut mult după descoperirea metodelor sintetice pentru obţinerea amoniacului şi a acidului azotic.

Printre azotaţi, cel mai important este azotatul de amoniu, NH_4NO_3, utilizat în mari cantităţi ca îngrăşământ agricol.

În soluţie apoasă, azotaţii nu au proprietăţi oxidante. Azotatul de potasiu, KNO_3 şi azotatul de sodiu, $NaNO_3$ (mai puţin bun deoarece este higroscopic) sînt folosiţi ca oxidanţi, în stare topită (semănînd în această privinţă cu cloratul de potasiu).

EXPERIENȚĂ. În azotatul de potasiu topit pe flacăra unui arzător, într-un mic balon (p. t. 339°), se aruncă puțin sulf sau un cărbune de lemn aprins. Aceștia ard cu lumină vie.

Această experiență se va efectua luîndu-se măsuri de protecție. Se va folosi o cantitate mică de azotat de potasiu (0,5—1 g). *Se poartă ochelari de protecție și se lucrează în spatele unui ecran transparent de sticlă plexi.*

Pulberi și explozivi. Pulberea neagră, care a apărut în Europa în secolul al 13-lea, este un amestec de azotat de potasiu, cărbune de lemn și sulf, fin pulverizate (de ex. 75% salpetru, 15% cărbune și 10% sulf). Prin arderea violentă a sulfului și cărbunelui, pe seama oxigenului din azotatul de potasiu, se degajă CO_2, CO și N_2. Potasiul din azotat se regăsește sub formă de carbonat, sulfat și sulfură. Fumul produs de pulberea neagră, la ardere, se datorește acestor substanțe minerale. Un kilogram de pulbere neagră produce aproximativ 280 litri de gaze (reduse prin calcul la 0° și 1 atm). Temperatura de ardere fiind de aprox. 2400°, volumul gazelor, în momentul arderii pulberii, este de aproximativ 10 ori mai mare. Pe această enormă mărire de volum, într-un timp foarte scurt, se bazează efectele mecanice puternice produse de pulberi și explozivi.

Pulberea neagră tradițională a fost înlocuită, la sfîrșitul secolului trecut, de pulberea fără fum și de explozivii organici. Aceștia sînt substanțe organice (care conțin carbon și hidrogen) avînd în moleculă și grupe de atomi NO_2 (grupe nitro). În pulberea fără fum atît oxidantul cît și atomii ce sînt oxidați se găsesc în aceeași moleculă. Întreaga substanță se transformă în gaze. Un kilogram de pulbere fără fum (nitrat de celuloză) dă, la ardere, circa 750 litri gaze (de 0° și 1 atm).

Pentru a putea fi utilizate practic, pulberile și explozivii trebuie să fie relativ stabili, adică să nu se aprindă prin lovire slabă sau încălzire întîmplătoare. Pentru aprinderea pulberilor și explozivilor servesc așa-numiții explozivi inițiali. Unul dintre aceștia este fulminatul de mercur. O capsă de fulminat de mercur explodează la lovire și transmite explozia pulberii sau explozivului.

Pentru scopuri industriale (în mine și cariere) se utilizează drept explozivi amestecuri de azotat de amoniu cu explozivi organici. Azotatul de amoniu se descompune exploziv, sub influența unei capse de fulminat de mercur, conform următoarei ecuații chimice:

$$2\ NH_4NO_3 \longrightarrow 2\ N_2 + O_2 + 4\ H_2O$$

TRIOXIDUL DE AZOT, N_2O_3 ȘI ACIDUL AZOTOS, HNO_2

Trioxidul de azot se obține prin combinarea (reversibilă) a oxidului de azot cu hipoazotida:

$$NO + NO_2 \rightleftarrows N_2O_3$$

În laborator putem obține trioxid de azot din cupru (sau alt agent reducător, de ex. trioxid de arsen, As_2O_3) și acid azotic *concentrat*. (Cuprul dă, cu acid azotic diluat, NO; acesta este oxidat de acidul azotic concentrat, parțial la NO_2.)

Se mai formează trioxid de azot, în soluție apoasă, prin acidularea unei soluții de azotit de sodiu, rece, cu acid sulfuric diluat; rezultă întîi acid azotos care se transformă însă imediat în anhidrida sa, trioxidul de azot:

$$NaNO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + \underset{\text{Acid azotos}}{HNO_2}$$

$$2\ HNO_2 \longrightarrow N_2O_3 + H_2O$$

Gazul dezvoltat, N_2O_3, se condensează, la —30°, sub forma unui lichid albastru închis. La încălzire, trioxidul de azot nu prezintă un punct de fierbere net, fiindcă se descompune ușor în oxid de azot și hipoazotidă.

Acidul azotos nu poate fi obținut în stare pură, ci numai în soluție apoasă diluată.

Trioxidul de azot, sau un amestec de oxid de azot și hipoazotidă, reacționează cu hidroxidul de sodiu dînd azotit (nitrit) de sodiu:

$$N_2O_3 + 2\ NaOH \longrightarrow 2\ NaNO_2 + H_2O$$

Azotitul de sodiu este o substanță incoloră, cristalizată, ce se utilizează în industria organică, în special la fabricarea de coloranți.

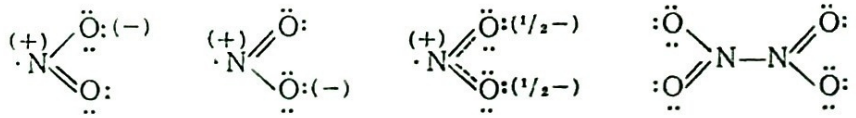
STRUCTURA COMPUȘILOR OXIGENAȚI AI AZOTULUI

Oxidul de azot. Atomul liber de azot are cinci electroni de valență, iar atomul de oxigen are șase. Cîte doi electroni ai fiecărui atom contribuie la formarea unei duble legături între oxigen și azot. În molecula oxidului de azot rămîne un electron impar (un orbital ocupat de un singur electron) fie la oxigen fie la azot:

I II III

Este probabil că nici formula I nici formula II nu redau corect structura moleculei de oxid de azot. Repartiția electronilor este intermediară între I și II. În stare gazoasă, la temperatura camerei, oxidul de azot are formula NO. La temperatură joasă se unesc două molecule spre a da o moleculă dublă (un dimer), cu formula III.

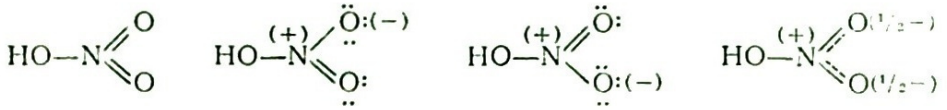
Hipoazotida. Molecula hipoazotidei posedă de asemenea un electron impar. Se pot scrie două formule ale hipoazotidei, IV și V, în care unul dintre atomii de oxigen este dublu legat, iar celălalt este legat prin doi electroni, ambii proveniți de la azot (legătură coordinativă). Măsurătorile fizice arată însă că distanțele dintre atomul de azot și cei doi atomi de oxigen sînt egale ceea ce dovedește că ambii atomi de oxigen sînt legați la fel. Prin urmare nici formula IV nici V nu redau exact distribuția electronilor în moleculă. Distribuția electronilor este intermediară între formulele IV și V, de ex. ca în VI:



IV V VI VII

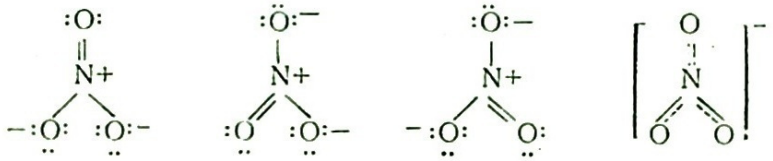
După cum s-a arătat mai sus, hipoazotida, NO_2, trece reversibil într-un dimer, tetroxidul de azot, N_2O_4, la temperatură joasă. Legătura dintre cele două molecule de hipoazotidă ia naştere prin electronul impar, aşa că tetroxidul de azot are formula VII sau, mai corect, o structură în care electronii dublelor legături sînt repartizaţi ca în formula VI.

Acidul azotic. Se credea înainte că acidul azotic are structura VIII. O asemenea structură este imposibilă, deoarece azotul, ca şi celelalte elemente din perioada a 2-a, nu poate avea pe ultimul strat mai mult decît opt electroni. De aceea s-a propus, pentru acidul azotic, structura IX. Cum însă măsurătorile fizice au arătat că cei doi atomi de oxigen, nelegaţi de hidrogen, din acidul azotic, sînt echivalenţi, structura reală a acidului azotic, comportă foarte probabil o distribuţie uniformă a electronilor între structurile IX şi X. Această distribuţie se poate reprezenta fie prin două formule (IX şi X), fie prin una singură, XI.



VIII IX X XI

Ionul de azotat, NO_3^-. Măsurătorile fizice au arătat că cei patru atomi care compun ionul NO_3^- sînt situaţi în acelaşi plan şi că ionul are forma unui triunghi echilateral. Cele trei distanţe NO sînt deci egale între ele. Urmează de aici că nici una din cele trei structuri, XII, XIII şi XIV, nu redă corect distribuţia electronilor în ionul de azotat, ci că distribuţia este uniformă, ca în formula XV:



XII XIII XIV XV

BIOCHIMIA AZOTULUI

Azotul se găseşte în toate fiinţele vii sub formă a nenumărate combinaţii organice, toate esenţiale pentru viaţă, printre care putem cita *proteinele* şi *acizii nucleici.*

Animalele şi plantele superioare nu pot asimila direct azot din aer. Această facultate extraordinară o au însă unele microorganisme, care se găsesc în pămîntul arabil bogat în humus. Unele dintre aceste microorganisme trăiesc pe rădăcinile unor plante din familia leguminoaselor cum este trifoiul.

Plantele extrag azotul din sol sub formă de săruri de amoniu sau de azotaţi. Ele transformă acest azot mineral în combinaţii organice, cu structuri complicate. Animalele extrag azotul combinat de care au nevoie, din plantele pe care le consumă.

După moartea animalelor şi a plantelor, azotul combinat din corpul lor se întoarce în sol. Această soartă o are şi azotul din excrementele animalelor. În cursul putrezirii intervin întîi *bacteriile de dezaminare*, care transformă azotul din combinaţiile organice în amoniac. Acesta este transfor-

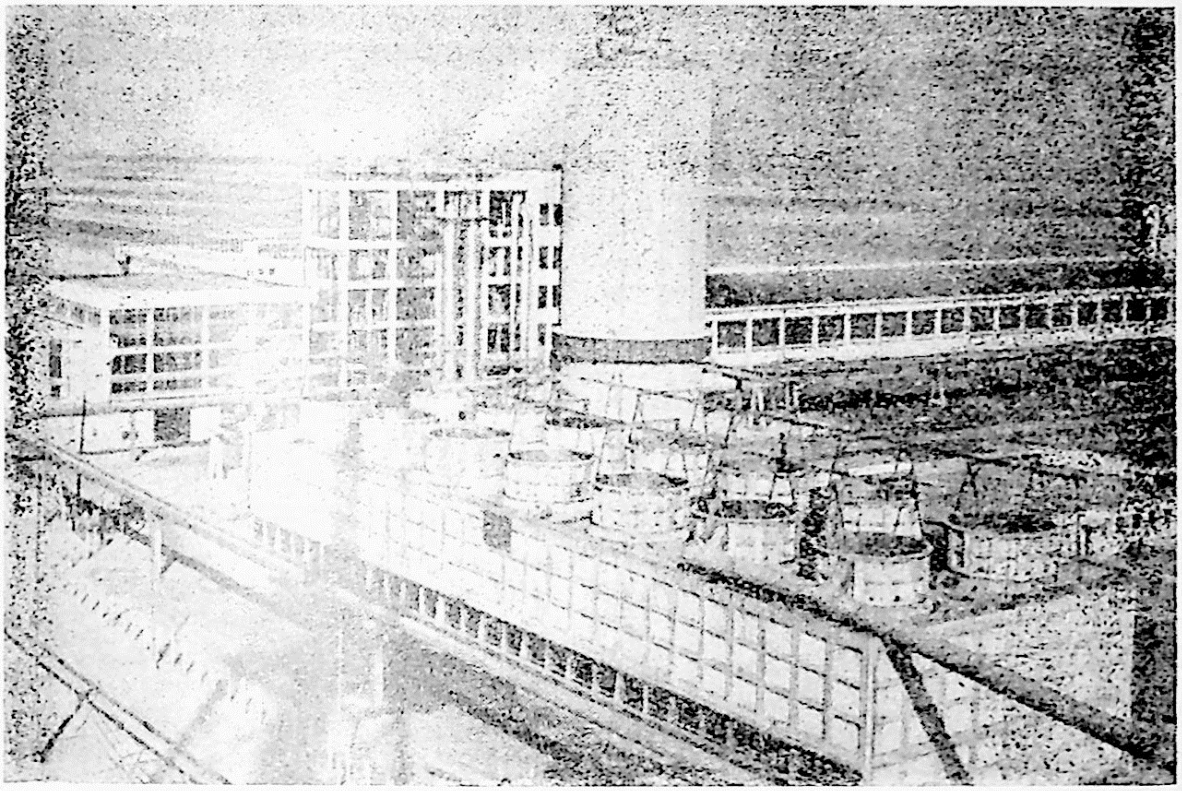


Fig. 59. Vedere parțială a Combinatului de îngrășăminte chimice — Turnu-Măgurele.

mat, în parte, de către *bacteriile de nitrificare*, de asemenea mult răspîndite în natură, în ioni de azotat, NO_3^-, legați de cationii obișnuiți din sol (Ca^{2+}, K^+, Mg^{2+}). Datorită acestor reacții biochimice se acumulează cantități relativ mari de săruri de amoniu și azotați (salpetru) în locurile unde putrezește bălegarul. Trecerea aceasta a azotului din sol, prin intervenția microorganismelor, în ființele vii superioare și înapoi în sol constituie *circuitul mic al azotului în natură*.

În afară de microorganismele menționate mai sus, trăiesc în sol și *bacterii de denitrificare*, care transformă amoniacul, respectiv sărurile de amoniu, în azot molecular, N_2, pierdut pentru plante și animale. Azotul asimilat de către plante ar dispărea deci cu timpul, dacă nu s-ar regenera prin acțiunea bacteriilor de asimilare ale moleculelor N_2 și prin fenomenele electrice din atmosferă, care produc mici cantități de NO, NO_2 și HNO_3, ce pătrund în sol împreună cu apa de ploaie. Aceste transformări alcătuiesc *circuitul mare al azotului în natură*.

ÎNGRĂȘĂMINTE CHIMICE

În terenurile cultivate de om, cantitatea de azot asimilabil extrasă de plante este mai mare decît aceea care se regenerează în sol în mod natural. De aceea este necesar să se adauge solului îngrășăminte azotate minerale

sau animale (ultimele sînt importante şi prin modificarea compoziţiei solului, graţie humusului pe care îl conţin sau în care se transformă).

Principalul îngrăşămînt mineral azotat este azotatul de amoniu. Cum acesta este higroscopic şi delicvescent, el trebuie în prealabil granulat, sau uneori amestecat cu carbonat de calciu (piatră de var) mărunţit. El este păstrat în saci de material plastic impermeabile pentru apă. Aşa cum s-a arătat mai înainte, uneori se aplică direct pe cîmp amoniac lichid, care se dizolvă direct în solul umed. Un alt îngrăşămînt agricol foarte bun este ureea, $CO(NH_2)_2$.

În Republica Socialistă România există mari combinate producătoare de îngrăşăminte agricole (azotat de amoniu şi uree) în oraşul Victoria, la Roznov, Turnu-Măgurele, Craiova şi în alte locuri.

Pentru viaţa plantelor mai sînt necesare două elemente esenţiale: fosforul (sub formă de fosfaţi solubili) şi ionul de potasiu, K^+ (de obicei sub formă de clorură de potasiu , KCl). Despre îngrăşămintele fosfatice se va vorbi mai departe.

EXERCIŢII

1. Ştiind că aerul conţine 79% volume azot şi 21% volume oxigen, să se calculeze compoziţia exprimată în procente de masă.

2. Considerînd diametrul pămîntului de 12 700 km, iar presiunea atmosferică aprox. 1 kgf/cm², să se calculeze masa totală a aerului atmosferic şi cantitatea de oxigen din atmosferă. (Se consideră compoziţia invariabilă cu altitudinea.)

(*Indicaţie:* se va ţine seama de compoziţia aerului în procente de masă.)

3. Se trece aer, succesiv, prin tubuşoare conţinînd substanţe care reţin cantitativ oxigenul, bioxidul de carbon şi vaporii de apă. Gazul rezultat are o densitate puţin mai mare decît azotul preparat prin descompunerea azotitului de amoniu. Explicaţi care este cauza acestei diferenţe.

4. Într-o butelie de oţel cu pereţii groşi, care rezistă la 225 atm, avînd o capacitate de 40 litri, se închid 28 kg de azot lichid. Ce se întîmplă dacă butelia este lăsată într-o încăpere la 0°? (Se consideră că se aplică legile gazelor.)

(*Indicaţie:* un gaz lichefiat se evaporă complet dacă este încălzit peste temperatura lui critică.)

5. Într-un cilindru cu piston se găseşte, la temperatură înaltă şi presiune mare, un amestec de hidrogen, azot şi amoniac, în prezenţa unui

catalizator care duce la stabilirea echilibrului. Cum se va deplasa echilibrul dacă volumul se măreşte prin mişcarea pistonului?

(*Indicaţie:* se aplică principiul lui Le Chatelier.)

6. Ce concentraţie are o soluţie de amoniac în apă, dacă 80 g din această soluţie neutralizează 60 g soluţie 20% de acid sulfuric?

7. Care oxid al azotului are densitatea relativă faţă de aer 1,038?

8. *a.* Este vreo diferenţă în modul de legare al celor patru atomi de oxigen în tetroxidul de azot?

b. Formulaţi repartiţia electronilor de legătură.

9. Ce volum ocupă, la 0° şi 1 atm, gazele rezultate prin descompunerea explozivă a 1 kg azotat de amoniu?

CAPITOLUL XVI

FOSFORUL ŞI ARSENUL

Grupa a V-a a sistemului periodic cuprinde următoarele elemente: azotul, fosforul, arsenul, stibiul (sau antimoniul) şi bismutul. Ca şi în celelalte grupe ale sistemului periodic, primul element, aparţinînd perioadei a 2-a, este mult deosebit de elementele următoare ale grupei. Din cauza aceasta şi din cauza importanţei practice a combinaţiilor sale, azotul a fost tratat într-un capitol separat.

FOSFORUL

Stare naturală. Fosforul se găseşte în natură numai sub formă de ioni de fosfat, PO_4^{3-}. Principalul mineral conţinînd fosfor este *apatita*, o combinaţie cristalizată, care alături de ioni PO_4^{3-} conţine şi ioni F^- (uneori Cl^-) şi ioni Ca^{2+}. Prin acţiunea lentă a agenţilor atmosferici (bioxid de carbon şi apă) apatita se transformă în *fosforite*. Acestea sînt compuse în special din fosfat de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$ şi dintr-o combinaţie semănînd cu apatita, dar în care în loc de F^- apar ionii HO^-. Principalele zăcăminte de fosfor din lume sînt cele din nordul Africii (din Tunis pînă în Maroc) şi din U.R.S.S. (în peninsula Kola).

Fosfor se mai găseşte şi în organismele animale (în oase, dinţi, ţesuturi nervoase) şi în plante.

Obţinerea fosforului. Pentru obţinerea fosforului se încălzeşte fosfatul de calciu (sau fosforite) cu bioxid de siliciu şi cărbune, într-un cuptor electric cu electrozi de cărbune, la circa 2000°. Din bioxid de silciu şi fosfat de calciu, rezultă silicat de calciu şi *pentoxid de fosfor*; acesta este redus de cărbune la fosfor elementar:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ SiO_2 \longrightarrow 3\ CaSiO_3 + P_2O_5$$

$$2\ P_2O_5 + 10\ C \longrightarrow P_4 + 10\ CO$$

Fosforul format distilă din cuptorul electric şi este condensat sub apă, pentru a evita aprinderea sa.

Forme alotropice și proprietăți fizice. Se cunosc două forme alotropice extreme ale fosforului: *fosforul alb* și *fosforul negru*. Între acestea există și două forme intermediare: *fosforul violet* și *fosforul roșu*. Forma cea mai bogată în energie, și deci cea mai reactivă, este fosforul alb; forma cea mai săracă în energie și mai inertă chimic este fosforul negru.

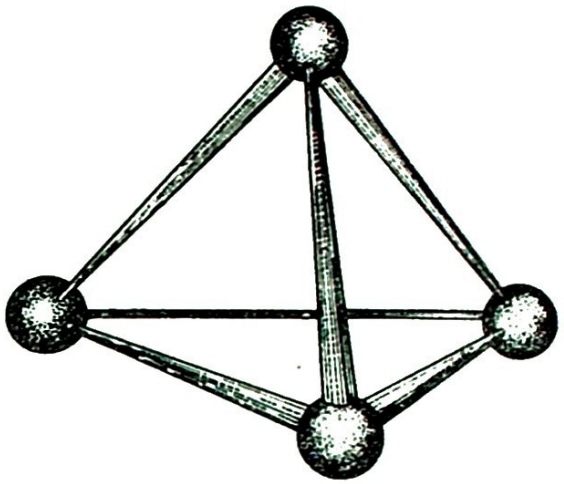


Fig. 60. Modelul spațial al moleculei de fosfor alb (P_4).

Fosforul alb se prezintă ca o masă cristalină, de consistența cerii. El poate fi tăiat cu cuțitul (dar numai sub apă, din cauza pericolului de aprindere). Încălzit (de ex. într-o eprubetă cu apă), fosforul alb se topește la 44°, formînd un strat la fundul eprubetei. Se evaporă puțin chiar la temperatura camerei, ceea ce determină mirosul caracteristic de usturoi. Distilat uscat, într-o atmosferă de gaz inert, fierbe la 287°. Fosforul alb se dizolvă în sulfură de carbon, CS_2, nu însă în apă și alcool. Prin măsurarea densității vaporilor, s-a determinat masa moleculară, care corespunde unei molecule P_4. S-a stabilit că aceasta are forma unui tetraedru regulat, în care cei patru atomi de fosfor sînt legați prin covalențe (fig. 60).

Fosforul negru se obține din fosforul alb, prin încălzire la 200°, sub presiunea enormă de 12 000 atm. Fosforul negru este constituit din molecule uriașe (macromolecule), compuse dintr-un număr foarte mare de atomi de fosfor, uniți între ei prin covalențe.

Fosforul roșu se obține prin încălzirea fosforului alb, la presiune normală, în absența aerului, la 250—300°. Structura fosforului roșu seamănă cu a fosforului negru, dar moleculele sînt mai mici și mai puțin regulate.

Atît fosforul roșu cît și cel negru nu sînt volatili și deci nu au miros. Apoi aceste forme macromoleculare nu sînt solubile în nici un dizolvant. (Dizolvanții nu pot rupe covalențele care unesc atomii în macromolecule; soluțiile de fosfor alb conțin molecule P_4.)

Proprietăți chimice. Diferitele forme alotropice ale fosforului se deosebesc mult prin proprietățile lor chimice. Fosforul alb este mult mai reactiv decît celelalte forme alotropice.

Fosforul alb reacționează deosebit de ușor cu oxigenul și cu alte cîteva elemente. Fosforul alb, topit, se aprinde la aer pe la 60°, cel roșu pe la 260°, în timp ce fosforul negru nu se aprinde la aer. Din cauza ușurinței cu care se aprinde, fosforul alb trebuie conservat sub apă.

EXPERIENȚE. *a.* Într-o eprubetă largă se acoperă puțin fosfor alb cu apă caldă. Trimițînd, printr-un tub de sticlă, un curent de oxigen în fosforul topit, acesta arde sub apă.

b. Temperatura de aprindere depinde de gradul de diviziune a substanțelor. Fosforul fin divizat se aprinde chiar la temperatura camerei. Astfel, o hîrtie de filtru, udată cu o soluție de fosfor alb în sulfură de carbon, se aprinde spontan îndată ce se evaporă dizolvantul.

La arderea fosforului se formează pentoxid de fosfor:

$$P_4 + 5\ O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

Compusul se numește *pentoxid* deoarece formula lui brută este P_2O_5. (Uneori în locul formulei moleculare corecte P_4O_{10}, este folosită această formulă brută.)

Reacția de oxidare a fosforului decurge cu mare degajare de căldură (reacție exotermă). Dimpotrivă, după cum s-a arătat mai sus, azotul, primul element din grupa a V-a, s combină cu oxigenul numai la temperaturi foarte ridicate (reacție endotermă).

Fosforul alb (nu și celelalte forme alotropice), lăsat în contact cu aerul, emite o lumină slabă, vizibilă la întuneric. Aceasta este datorită unei oxidări lente, în care o parte din energie se degajă sub formă de lumină (fenomenul se numește *chimioluminescență*).

EXPERIENȚE. *a.* Într-un vas de sticlă se introduc cîteva bastoane de fosfor alb, înmuiate parțial în apă spre a evita o aprindere. Se poate ușor observa, la întuneric, că luminescența se datorește de fapt vaporilor de fosfor care înconjură bastoanele ca un văl și se desprind de pe suprafața lor, sub forma unor mici vîrteje, cînd se suflă aer în vas.

b. Cu o bucată de fosfor (ținută cu un clește sau o cîrpă udă, *nu cu mîna liberă!*) se scriu cîteva litere pe perete. Acestea apar luminoase la întuneric, în special cînd se trece ușor peste ele o cîrpă uscată, care îndepărtează oxizii formați.

c. Într-un balon de sticlă, încălzit pe o baie de apă la fierbere, se introduce vată de sticlă udată cu puțină apă și, peste aceasta, puțin fosfor. La fundul balonului se suflă, printr-un tub de sticlă, un curent slab de bioxid de carbon. La gura balonului, în locul unde vaporii de fosfor vin în contact cu aerul, se observă, la întuneric, o flacără verzuie. Flacăra este rece; se poate ține mîna în ea fără a simți o temperatură mai ridicată decît aceea a vaporilor venind din balon.

Fosforul alb este foarte toxic. Fosforul roșu și cel negru nu sînt toxici.

Fosforul reacționează ușor cu halogenii. Introdus în clor arde, dînd *triclorură de fosfor*:

$$P_4 + 6\ Cl_2 \longrightarrow 4\ PCl_3$$

Cu clor mai mult se formează *pentaclorura de fosfor*:

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

Triclorura de fosfor este un lichid cu p.f. 73°; pentaclorura de fosfor formează cristale ce se descompun în triclorură și clor, pe la 150°.

Ambele cloruri ale fosforului reacţionează violent cu apa, hidrolizîndu-se:

$$\underset{\text{Triclorură de fosfor}}{PCl_3} + 3\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid fosforos}}{H_3PO_3} + 3\ HCl$$

$$\underset{\text{Pentaclorură de fosfor}}{PCl_5} + 4\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid fosforic}}{H_3PO_4} + 5\ HCl$$

Fosforul se combină cu multe metale dînd *fosfuri* metalice.

Cu hidroxidul de sodiu sau de potasiu, în soluţie apoasă, fosforul reacţionează dînd *hidrogen fosforat (fosfină)* şi hipofosfit de potasiu (o sare a acidului hipofosforos):

$$\underset{\text{Fosfor alb}}{P_4} + 3\ KOH + 3\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Fosfină}}{PH_3} + 3\ \underset{\text{Hipofosfit de potasiu}}{KH_2PO_2}$$

Fosfina este un gaz toxic, urît mirositor. Cînd este pură nu se aprinde în contact cu aerul. Preparată prin metoda de mai sus, conţine însă puţină *difosfină*, P_2H_4, care se aprinde spontan la aer.

Fosfina, PH_3, este mult mai puţin bazică decît amoniacul, deşi se aseamănă structural mult cu acest compus. Fosfina formează *săruri de fosfoniu* (analoge sărurilor de amoniu) numai cu acizii foarte tari, dar aceste săruri se descompun (hidrolizează) complet, în contact cu apa.

Întrebuinţări. Cele mai mari cantităţi de fosfor alb sînt utilizate pentru fabricarea pentoxidului de fosfor şi, mai departe, a acidului fosforic. De asemenea el este întrebuinţat şi pentru obţinerea altor compuşi cu fosfor.

Fosforul roşu se foloseşte în pirotehnie şi la fabricarea suprafeţelor de frecare ale cutiilor de chibrituri (împreună cu sulfură de stibiu, sticlă pisată şi clei).

OXIZII ŞI OXIACIZII FOSFORULUI

Trioxidul de fosfor (formula brută P_2O_3) se obţine prin oxidarea lentă a fosforului alb cu cantităţi insuficiente de aer, la temperatură joasă. Densitatea vaporilor corespunde formulei P_4O_6. Formează cristale albe cu p.t. 24°. Este toxic.

Pentoxidul de fosfor (formula brută P_2O_5) se obţine, după cum s-a mai spus, prin arderea fosforului alb sau roşu. Se prezintă sub forma unei pulberi albe ca zăpada, care la încălzire sublimează fără să se topească. Densitatea vaporilor corespunde formulei P_4O_{10}.

Pentoxidul de fosfor este foarte avid de apă. Aruncat în apă sfîrîie. El este cel mai puternic agent de uscare pentru gazele umede.

Cu puţină apă rece, pentoxidul de fosfor dă acid polifosforic; cu apă multă şi caldă se formează acid fosforic:

$$n\underset{\text{Pentoxid de fosfor}}{P_4O_{10}} + 2n\ H_2O \longrightarrow 4\ \underset{\text{Acid polifosforic}}{(HPO_3)_n}$$

$$\underset{\text{Pentoxid de fosfor}}{P_4O_{10}} + 6\ H_2O \longrightarrow 4\ \underset{\text{Acid fosforic}}{H_3PO_4}$$

Acidul fosforic, H_3PO_4, se obţine, în stare pură, aşa cum s-a arătat mai sus, în reacţiile pentaclorurii sau pentoxidului de fosfor cu apa. Un acid fosforic mai puţin pur se fabrică industrial prin tratarea cu acid sulfuric a fosfatului de calciu, provenit din fosforite sau din oase calcinate (pentru a distruge componentele organice):

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow 3\ CaSO_4 + 2\ H_3PO_4$$

Acidul fosforic obţinut prin aceste metode este un lichid siropos, higroscopic, cu un conţinut de circa 85% H_3PO_4.

Acidul fosforic pur formează cristale cu p.t. 42°. Nu este volatil, nici la temperatură ridicată.

Acidul fosforic este un derivat al fosforului în starea cea mai înaltă de oxidaţie (5+), care este starea cea mai stabilă. De aceea reducerea acidului fosforic sau fosfaţilor reuşeşte numai în condiţii foarte energice (vezi mai înainte prepararea fosforului).

Acidul fosforic este un acid mai slab decît acizii clorhidric sau sulfuric. Cei trei atomi de hidrogen ai acidului fosforic ionizează succesiv. La dizolvare în apă ionizează imediat şi aproape complet un singur hidrogen:

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + H_2PO_4^-$$

Ionul de fosfat biacid, $H_2PO_4^-$, nu ionizează decît în soluţii foarte diluate:

$$H_3PO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$

Ionul de fosfat monoacid nu ionizează în soluţie apoasă.

Fiind un acid tribazic, acidul fosforic poate forma trei serii de săruri, de ex.:

$Na^+H_2PO_4^-$	$2\ Na^+HPO_4^{2-}$	$3\ Na^+PO_4^{3-}$
Fosfat biacid de sodiu (fosfat monosodic)	Fosfat monoacid de sodiu (fosfat disodic)	Fosfat (neutru) de sodiu (fosfat trisodic)

În soluţie apoasă sînt stabili fosfaţii mono- şi disodici. Fosfatul trisodic hidrolizează complet:

$$Na_3PO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + Na_2HPO_4$$

Soluția de fosfat trisodic se comportă deci ca o soluție de hidroxid de sodiu și fosfat disodic (echilibrul este complet deplasat spre dreapta). Fosfatul disodic este și el slab hidrolizat în soluție apoasă:

$$Na_2HPO_4 + H_2O \rightleftarrows NaOH + NaH_2PO_4$$

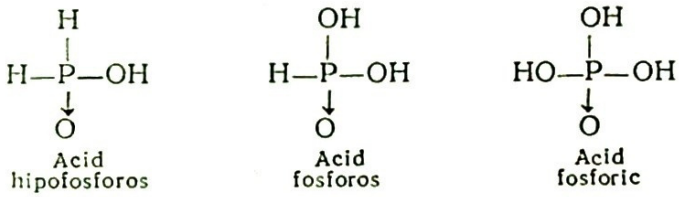
Soluția sa este numai slab bazică; echilibrul este numai parțial deplasat spre dreapta.

Cu excepția fosfaților metalelor alcaline, fosfații celorlalte metale sînt insolubili.

Fosfatul de calciu nu are formula $Ca_3(PO_4)_2$, cum se credea înainte, ci este un compus din clasa apatitelor. Apatitele sînt combinații cristalizate, existînd numai în stare solidă, a căror rețea este compusă din 5 ioni Ca^{2+} și 3 ioni PO_4^{3-}. Sarcina pozitivă suplimentară este compensată de un anion monovalent străin, de ex. F^- în *fluor-apatite*, Cl^- în *clor-apatite* sau HO^- în *hidroxi-apatite*. Așa-numitul fosfat de calciu este în realitate o hidroxi-apatită, $(Ca^{2+})_5 (PO_4^{3-})_3 HO^-$.

Oasele animalelor sînt compuse din hidroxi-apatită, înglobată într-o substanță organică (colagen). Dinții conțin și fluor-apatită.

Acidul hipofosforos, H_3PO_2 și acidul fosforos, H_3PO_3. În afară de acidul fosforic, mai există încă doi acizi cu un singur atom de fosfor în moleculă. Sînt date aici formulele celor trei acizi:



Acid hipofosforos — Acid fosforos — Acid fosforic

După cum se vede în molecula acidului hipofosforos doi atomi de hidrogen sînt legați de fosfor, iar al treilea de oxigen. La acidul fosforos, un atom de hidrogen este legat de fosfor, iar ceilalți doi de oxigen. Acidul fosforic are toți cei trei atomi de hidrogen legați de oxigen. Numai atomii de hidrogen care sînt legați de oxigen pot ioniza în soluție (adică au proprietăți acide). De aceea, acidul hipofosforos este un acid monobazic, acidul fosforos este un acid bibazic, iar acidul fosforic este un acid tribazic. Acești acizi dau naștere următoarelor săruri neutre de sodiu:

NaH_2PO_2	Na_2HPO_3	Na_3PO_4
Hipofosfit de sodiu	Fosfit de sodiu	Fosfat de sodiu

Acizii hipofosforos și fosforos, precum și sărurile lor, sînt agenți reducători. Ei se oxidează la acidul fosforic sau la fosfați.

Acidul pirofosforic și acizii polifosforici. Prin încălzirea acidului fosforic, la 200°, se elimină apă și se obține acid pirofosforic (amestecat cu acizi polifosforici):

$$2\ H_3PO_4 \longrightarrow H_2O + H_2O_3P—O—PO_3H_2$$

Acid pirofosforic

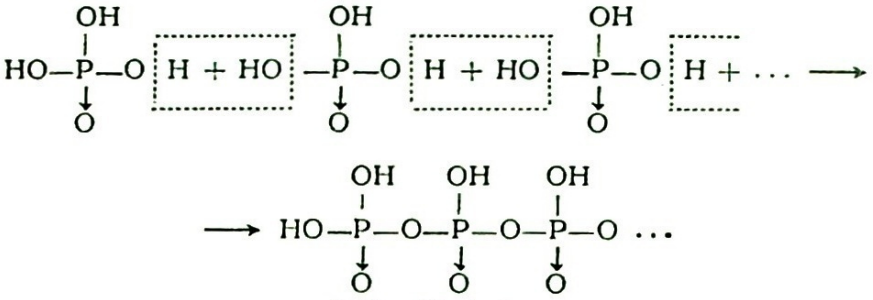
Pirofosfații se obțin prin calcinarea (încălzirea la roșu) a fosfatului disodic sau a fosfatului de sodiu și amoniu, care disociază întîi în fosfat disodic:

$$Na_2(NH_4)PO_4 \longrightarrow Na_2HPO_4 + NH_3$$

$$2\ Na_2HPO_4 \longrightarrow H_2O + Na_2O_3P—O—PO_3Na_2$$

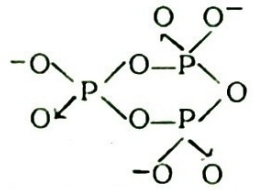
Pirofosfat de sodiu

Prin încălzirea acidului fosforic la 350° sau mai sus se obține un amestec de acizi polifosforici. Aceștia se formează din mai multe molecule de acid fosforic prin eliminare de apă:



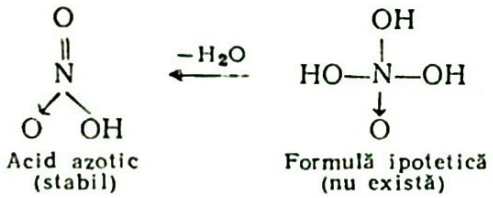
Acid polifosforic

Încălzind, la diferite temperaturi, fosfatul monosodic, NaH_2PO_4, se obține un amestec de *polifosfați de sodiu*. Au fost izolați mai mulți polifosfați, deosebiți atît prin numărul de resturi de fosfat conținute în moleculele mari formate, cît și prin forma acestor molecule. Unii dintre acești polifosfați sînt compuși din molecule în formă de inele, cum este de ex. cea reprezentată mai jos. Aceștia se numesc *metafosfați*. Alții (numiți polifosfați) sînt compuși din molecule liniare, conținînd cîteva sute sau mii de resturi de fosfat, legate între ele în modul formulat mai sus.

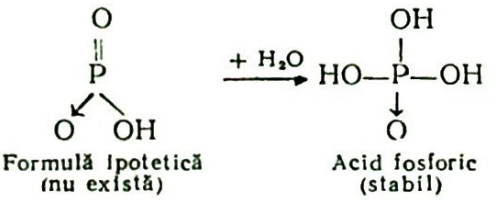


Ion de trimetafosfat

Structura compușilor oxigenați ai fosforului. Principala deosebire dintre structura compușilor azotului și structura compușilor fosforului este determinată de faptul că azotul este capabil să formeze duble legături (legături de patru electroni) cu oxigenul (de ex. N=O) sau cu alte elemente (N=C, N=N), în timp ce fosforul nu poate forma asemenea legături. Formarea de duble legături este o particularitate a elementelor din perioada a 2-a. Așa se explică, de exemplu, diferența dintre structura acidului azotic și cea a acidului fosforic:



Acid azotic (stabil) — Formulă ipotetică (nu există)



Formulă ipotetică (nu există) — Acid fosforic (stabil)

O deosebire similară se observă și între oxizii azotului și cei ai fosforului. Primii au structuri în care intervin duble legături și în consecință sînt substanțe gazoase, cu molecule mici; cei din urmă nu conțin duble legături, au structuri mai complicate și molecule mari și de aceea sînt substanțe solide, nevolatile.

Întrebuințările acidului fosforic și ale fosfaților. Principala utilizare a acidului fosforic este aceea de materie primă pentru industria îngrășămintelor cu fosfor. În afară de aceasta, el mai este folosit pentru curățirea suprafețelor metalelor, și în industria alimentară.

Sărurile de calciu și sodiu, acide sau neutre, ale acidului fosforic, au căpătat o importanță mare pentru industria alimentară. Ele sînt folosite pentru prepararea unor prafuri de copt și pentru fabricarea limonadelor și marmeladei. Prezența lor în alimente nu este dăunătoare ci, dimpotrivă, folositoare, deoarece fosfații iau parte în organism la formarea oaselor, a țesuturilor și a substanței nervoase. De altfel, ei sînt folosiți în medicină pentru stimularea dezvoltării sistemului osos și în tratarea unor boli nervoase.

Fosfații acizi de calciu constituie, așa cum vom vedea mai departe, principalele componente ale îngrășămintelor cu fosfor. Fosfatul neutru de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$ (fosfat tricalcic), este folosit în diferite preparate farmaceutice, în cosmetică, în industria ceramică și la obținerea pastei de dinți.

Fosfații acizi de amoniu sînt și ei componente prețioase ale unor îngrășăminte agricole. Ei conțin, alături de fosfor, și un alt element necesar dezvoltării plantelor: azotul.

DIN BIOCHIMIA FOSFORULUI

Fosforul alb, hidrogenul fosforat și compușii oxigenați în care fosforul se găsește în stare de oxidație inferioară (ca trioxidul de fosfor, acidul hipofosforos și acidul fosforos, precum și sărurile lor) sînt otrăvuri puternice pentru organismul animal. Dimpotrivă, acidul fosforic, sub forma ionilor de fosfat, PO_4^{3-}, nu numai că nu este toxic, dar este o componentă indispensabilă și nelipsită a oricărei celule vii.

În organismul animal se găsesc atît fosfați anorganici (în sînge, oase și dinți) cît și compuși organici conținînd restul de fosfat legat, printr-unul din atomii săi de oxigen, de un atom de carbon al restului unei molecule organice (acești compuși sînt numiți esteri ai acidului fosforic).

Fosforul, sub formă de fosfați anorganici sau organici, este luat de animale o dată cu hrana din plante și apoi încorporat în propriile lor organisme. Plantele iau fosforul necesar vieții lor din sol. Plantele nu pot asimila apatita care, după cum s-a mai spus, este principalul mineral din sol, iar fosforitele sînt absorbite de plante numai după ce au fost solubilizate de diferiți acizi organici secretați de rădăcinile acestora. În solurile secătuite prin culturi îndelungate este necesar să se adauge fosfați, într-o formă ușor solubilă.

Îngrășămintele cu fosfor se fabrică în mari combinate, la Năvodari, Turnu-Măgurele, Valea Călugărească. Cele mai mari cantități se obțin prin

tratarea fosforitelor cu acid sulfuric. Componentele active din aceste îngrășăminte numite *superfosfați*, sînt fosfatul monoacid de calciu, $CaHPO_4$ și fosfatul biacid de calciu, $Ca(H_2PO_4)_2$. Primul este solubil numai în acizi slabi cum este acidul citric (acidul organic din lămîi și din multe alte plante); cel din urmă este solubil și în apă și este deci mai ușor asimilabil de către plante. Calitatea unui superfosfat se apreciază după solubilitatea sa în acid citric, respectiv în apă.

Îngrășăminte importante sînt, așa cum s-a arătat mai înainte, și fosfații acizi de amoniu, $(NH_4)H_2PO_4$ și $(NH_4)_2HPO_4$, obținuți din amoniac și acid fosforic. Primul este folosit, în general, în amestec cu sulfatul de amoniu (în așa-numitele îngrășăminte mixte).

ARSENUL, As

Stare naturală. Arsenul este mai puțin răspîndit în natură decît fosforul. Principalele minerale sînt cele două sulfuri de arsen, *realgarul*, As_4S_4, și *auripigmentul*, As_2S_3, precum și unele arseniuri-sulfuri mixte metalice, cum este *arsenopirita*, FeAsS.

Pirita (sulfura de fer naturală, FeS_2) conține adesea cantități mai mari sau mai mici de arsenopirită și de alte minerale conținînd arsen. La arderea (prăjirea) acestor minerale, în vederea obținerii bioxidului de sulf și a acidului sulfuric, arsenul se transformă în trioxid de arsen.

$$2\,As_2S_3 + 9\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{Trioxid de arsen}}{2\,As_2O_3} + 6\,SO_2$$

$$2\,FeAsS + 5\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + As_2O_3$$

Trioxidul de arsen este o impuritate nedorită la fabricarea acidului sulfuric, pe de o parte pentru că inactivează catalizatorul (în procedeul prin contact), pe de altă parte pentru că rămîne în acidul sulfuric, care devine astfel toxic. De aceea, în fabricile de acid sulfuric trioxidul de arsen este îndepărtat cu grijă.

Arsenul elementar. Arsenul se obține ușor prin reducerea trioxidului de arsen cu cărbune, la încălzire:

$$2\,As_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,As + 3\,CO_2$$

EXPERIENȚĂ. Un tubușor de sticlă cu diametru de 3—5 mm se închide în flacără la un capăt, astfel încît să se termine într-un con ascuțit. Se introduce, în partea ascuțită, puțin trioxid de arsen și deasupra acestuia praf de cărbune de lemn. Se încălzește în flacără întîi cărbunele, astfel ca vaporii de trioxid de arsen să fie nevoiți să străbată stratul de cărbune cald, în care se reduc. În partea rece a tubului se depune o oglindă lucioasă de arsen negru-brun. *Se va evita să se respire deasupra tubușorului deoarece vaporii de* As_2O_3 *sînt toxici*.

Se cunosc două forme alotropice ale arsenului, *arsenul metalic*, stabil și *arsenul galben*, instabil.

Arsenul metalic se prezintă sub formă de cristale albe ca argintul, cu luciu metalic, uşor de sfărîmat în mojar, insolubile în sulfura de carbon şi în alţi dizolvanţi. Sublimează, fără a se topi, la 633° (într-o atmosferă de gaz inert, căci la aer arde dînd trioxid de arsen).

Cu tot aspectul său metalic, arsenul nu este un metal adevărat. Conductibilitatea sa electrică este relativ mică (de 40 de ori mai mică decît aceea a argintului).

Vaporii de arsen (peste 800°) au culoare galbenă şi sînt compuşi din molecule As_4, cu structură tetraedrică asemănătoare cu aceea a fosforului alb (vezi fig. 60). Răciţi brusc, cu azot lichid, vaporii de arsen se condensează sub formă de *arsen galben*, o substanţă moale ca ceara, mirosind a usturoi ca fosforul alb. Arsenul galben este foarte instabil, transformîndu-se spontan la temperatura camerei, mai repede încă la lumină, în arsen metalic.

Hidrogenul arseniat. AsH_3. Trioxidul de arsen şi alte combinaţii conţinînd acest element, tratate cu acid clorhidric se transformă în triclorură de arsen:

$$As_2O_3 + 6\ HCl \longrightarrow \underset{\text{Triclorură de arsen}}{2\ AsCl_3} + 3\ H_2O$$

Dacă se adaugă un metal, de ex. zinc, triclorura de arsen este redusă la hidrogen arseniat:

$$AsCl_3 + 3\ Zn + 3\ HCl \longrightarrow \underset{\text{Hidrogen arseniat}}{AsH_3} + 3\ ZnCl_2$$

Hidrogenul arseniat este un gaz incolor, cu miros neplăcut. El este foarte toxic. Prin încălzire la circa 300°, hidrogenul arseniat se descompune uşor şi complet în elemente:

$$2\ AsH_3 \longrightarrow 2\ As + 3\ H_2$$

Reacţia aceasta se utilizează pentru recunoaşterea analitică a arsenului, de ex. în chimia legală. Substanţa care conţine arsen (resturi de organe etc.) se tratează cu acid clorhidric concentrat şi clorat de potasiu, pentru a oxida compuşii organici şi a transforma arsenul în triclorură de arsen. Se adaugă apoi zinc şi acid clorhidric şi se conduce gazul degajat printr-un tub de sticlă, subţiat într-un punct al său şi încălzit cu o flacără în acest punct. Arsenul metalic se depune în locul încălzit, sub forma unei oglinzi negre (*proba lui Marsh*).

EXPERIENŢĂ. Mai simplu, reacţia de mai sus poate fi condusă astfel: într-o eprubetă se introduc un grăunte de zinc, substanţa conţinînd arsen (de ex. puţin trioxid de arsen) şi acid clorhidric. Se astupă eprubeta cu un dop străbătut de un tub de sticlă, îngustat la un cap prin tragere în flacără, şi se aprinde gazul la capătul tubului. Hidrogenul arseniat arde cu flacără albastră, dînd trioxid de arsen şi apă. Dacă se ţine în flacără un obiect rece, de ex. o capsulă de porţelan lucioasă, se depune arsen metalic, sub forma unei pete negre intense. (Fenomenul seamănă cu depunerea de funingine dintr-o flacără; este probabil că hidrogenul arseniat este descompus în elemente, în flacăra de hidrogen, înainte de a arde; vezi şi arderea incompletă a hidrogenului sulfurat, pagina 155.)

Trioxidul de arsen şi oxiacizii arsenului. Cea mai cunoscută combinaţie a arsenului este *trioxidul de arsen*, a cărui obţinere din sulfurile de arsen, prin ardere, a fost descrisă mai sus.

Trioxidul de arsen se prezintă ca o pulbere albă, care se volatilizează la încălzire fără a se topi (sublimare). Proprietatea aceasta a trioxidului de arsen serveşte la purificarea sa. Densitatea vaporilor corespunde formulei As_4O_6. Arsenul se aseamănă deci, şi în această privinţă, cu fosforul.

Trioxidul de arsen este puţin solubil în apă. Soluţia înroşeşte slab hîrtia de turnesol; *acidul arsenios* pe care îl conţine este un acid slab:

$$\underset{\text{Trioxid de arsen}}{As_2O_3} + 3\ H_2O \rightleftarrows \underset{\text{Acid arsenios}}{2\ As(OH)_3}$$

Cu hidroxizii alcalini, de ex. cu NaOH, trioxidul de arsen reacţionează uşor dînd *arseniţi*, de ex. $As(ONa)_3$.

Oxidat cu acid azotic diluat, trioxidul de arsen se transformă în *acid arsenic*, H_3AsO_4. Acidul arsenic este un acid mai tare decît acidul arsenios; este uşor solubil în apă şi se aseamănă, în multe din reacţiile sale, cu acidul fosforic.

Trioxidul de arsen este foarte toxic. De aceea este folosit la stîrpirea micilor animale nocive (de unde numele de *şoricioaică*). Acidul arsenic (spre deosebire de acidul fosforic) este de asemenea toxic, fiindcă este redus, în organismul animal, la combinaţii ale arsenului trivalent.

Unele medicamente preţioase, printre care *salvarsanul* folosit în terapia sifilisului, sînt derivaţi organici ai arsenului, cu structuri complicate.

Triclorura de arsen. Prin introducerea de acid clorhidric gazos în trioxid de arsen, la uşoară încălzire, se formează *triclorura de arsen*, $AsCl_3$. Aceasta este un lichid incolor, cu miros puternic înecăcios. La aer, triclorura de arsen fumegă, din cauza uşurinţei cu care se hidrolizează cu vaporii de apă din atmosferă. Cu apă multă are loc hidroliza ducînd la acid arsenios sau, mai exact, la trioxid de arsen:

$$AsCl_3 + 3\ H_2O \rightleftarrows 3\ HCl + As(OH)_3$$

$$2\ As(OH)_3 \longrightarrow As_2O_3 + 3\ H_2O$$

Soluţia de triclorură de arsen, în apă puţină conţinînd şi acid clorhidric, este ionizată ca o halogenură metalică:

$$AsCl_3 \longrightarrow As^{3+} + 3\ Cl^-$$

După cum se vede, triclorura de arsen se comportă în unele reacţii ca o clorură de nemetal (asemănîndu-se în aceasta cu PCl_3), în altele ca o

clorură metalică. Așa de ex. dacă se introduce hidrogen sulfurat într-o soluție de $AsCl_3$ (sau de As_2O_3) acidulată cu HCl, se precipită *sulfură de arsen:*

$$2\,As^{3+} + 3\,H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6\,H^+$$

Sulfura de arsen astfel precipitată se prezintă ca o pulbere galbenă; acest precipitat servește în chimia analitică pentru recunoașterea arsenului.

EXERCIȚII

1. Ce volum de aer, de 0° și 1 atm, este necesar pentru a oxida cantitativ 1 kg de fosfor?

2. Câți electroni sînt pe învelișul exterior al atomului de fosfor în următoarele combinații: hidrogenul fosforat, acidul hipofosforos și acidul fosforos?

3. Ce concentrație procentuală în acid fosforic și acid clorhidric are soluția rezultată prin dizolvarea unei cantități de 8,34 g pentaclorură de fosfor în 200 g apă?

4. Care este densitatea relativă față de aer a hidrogenului arseniat (AsH_3)?

CAPITOLUL XVII

CARBONUL ŞI SILICIUL

Carbonul şi siliciul sînt primele două elemente din grupa a IV-a a sistemului periodic. Celelalte elemente ale acestei grupe sînt: *germaniul, staniul* şi *plumbul.* Ultimele două sînt metale tipice; germaniul are un caracter chimic intermediar, mai mult nemetalic.

În nici una din grupele sistemului periodic, diferenţele între elementele componente nu sînt atît de pronunţate ca în grupa a IV-a. Carbonul este mult deosebit de siliciu, iar aceste două elemente, la rîndul lor, au proprietăţi mult diferite de ale staniului şi plumbului.

CARBONUL

Stare naturală. În natură se găseşte carbon necombinat, sub formă de *diamant* şi de *grafit.* Ambele apar, în cantităţi mici, în straturi magmatice, adică în straturi geologice provenite direct din solidificarea materiei lichide incandescente (magma) din interiorul planetei noastre.

În atmosferă se găseşte carbon sub formă de bioxid de carbon, CO_2, în concentraţie de circa 0,03% volume. Bioxidul de carbon din atmosferă joacă un rol extrem de important în natură, căci de prezenţa sa depinde viaţa plantelor şi, indirect, a animalelor de pe glob. Bioxid de carbon se găseşte şi dizolvat în apele minerale.

În epocile geologice trecute s-au depus, în scoarţa pămîntului, zăcăminte uriaşe de materiale bogate în carbon, provenite în majoritate din vegetale şi microorganisme moarte şi numai într-o mică măsură din animale. Principalele materiale fosile de acest fel, exploatate în prezent de om, sînt *cărbunii* şi *petrolul.*

Gazele naturale combustibile conţin de asemenea carbon.

Se mai găseşte carbon în unele roci ale scoarţei pămîntului, sub formă de carbonaţi, cum sînt *piatra de var* (calcarul) şi *marmura* (carbonat de calciu, $CaCO_3$), *magnezita* (carbonat de magneziu, $MgCO_3$), *dolomita* [carbonat dublu de calciu şi magneziu, $CaMg(CO_3)_2$] şi *sideroza* ($FeCO_3$).

De asemenea, carbonul este o componentă esenţială a materiei din plante şi animale.

Diamantul şi grafitul. Diamantul şi grafitul sînt două forme alotropice ale carbonului. Ele se deosebesc mult prin aspectul, proprietăţile şi structura lor cristalină.

Diamantul, incolor şi străveziu cînd este pur, este cel mai dur dintre toate mineralele (el zgîrie toate celelalte minerale). Pe această proprietate se bazează utilizarea diamantului (de obicei a unor varietăţi impure, mai ieftine) pentru tăierea sticlei şi fabricarea de scule ce servesc la prelucrarea metalelor şi la forarea rocilor dure. Cu pulbere de diamant se şlefuiesc pietrele preţioase dure (printre care şi diamantul însuşi).

Diamantul are un indice de refracţie mare. Aceasta determină strălucirea lui puternică, mult apreciată în utilizarea diamantului ca piatră preţioasă pentru podoabe. Pentru a i se mări strălucirea, cristalul de diamant este şlefuit în forme geometrice regulate cu multe faţete. În comerţul de diamante (şi alte pietre preţioase) se utilizează ca unitate de greutate *caratul*, egal cu 0,2 grame.

Diamantul este rău conducător de căldură şi electricitate. Densitatea lui este 3,5 g/cm^3.

Grafitul natural are aspectul unei mase cenuşii, opace, cu luciu metalic, grasă la pipăit. Este bun conducător de căldură şi electricitate. Grafitul este moale. El are aceeaşi duritate ca talcul, un silicat considerat ca cel mai moale dintre minerale; poate fi zgîriat cu unghia. Pe hîrtie, grafitul lasă o dîră cenuşie, proprietate datorită căreia este utilizat pentru fabricarea creioanelor. Densitatea grafitului este 2,2 g/cm^3.

Grafitul este forma alotropică stabilă, iar diamantul cea nestabilă. Încălzit mai mult timp, în absenţa aerului, diamantul se transformă în grafit. Ambele forme alotropice ale carbonului sînt foarte puţin reactive; se aprind abia pe la 800° şi nu sînt atacate de acizi, nici de baze tari şi numai cu greu de agenţii oxidanţi la cald.

Diamantul cristalizează sub formă de octaedri (figuri geometrice cu opt feţe); grafitul natural se găseşte uneori sub formă de prisme cu baza hexagonală ce se spintecă uşor în straturi paralele cu baza (clivează).

Reţelele cristaline ale diamantului şi grafitului sînt mult deosebite una de alta, ceea ce explică diferenţele dintre proprietăţile celor două forme alotropice.

Atomii de carbon din diamant sînt legaţi între ei prin covalenţe obişnuite (legături de doi electroni). Fiecare atom este legat de alţi patru atomi, astfel încît se află în centrul unui tetraedru regulat ale cărui colţuri sînt ocupate de atomi de carbon. Construcţia aceasta se continuă în tot cristalul (fig. 61). Cristalul de diamant formează astfel o uriaşă moleculă. Covalenţa fiind cea mai puternică

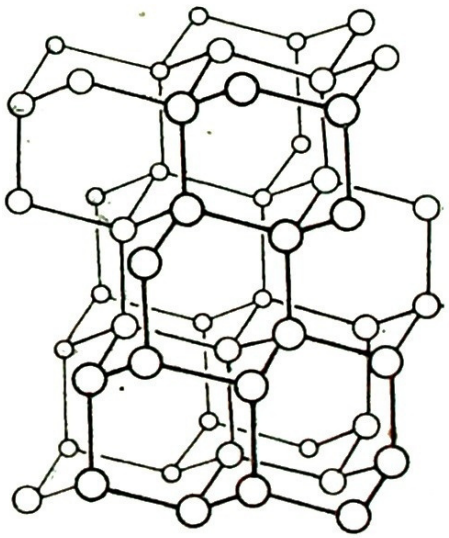


Fig. 61. Reţeaua cristalină a diamantului.

dintre legăturile chimice, structura aceasta explică duritatea excepțională a diamantului.

Cristalele de grafit sînt compuse din straturi de atomi de carbon legați covalent, în care fiecare atom este înconjurat de alți trei, aflați în același

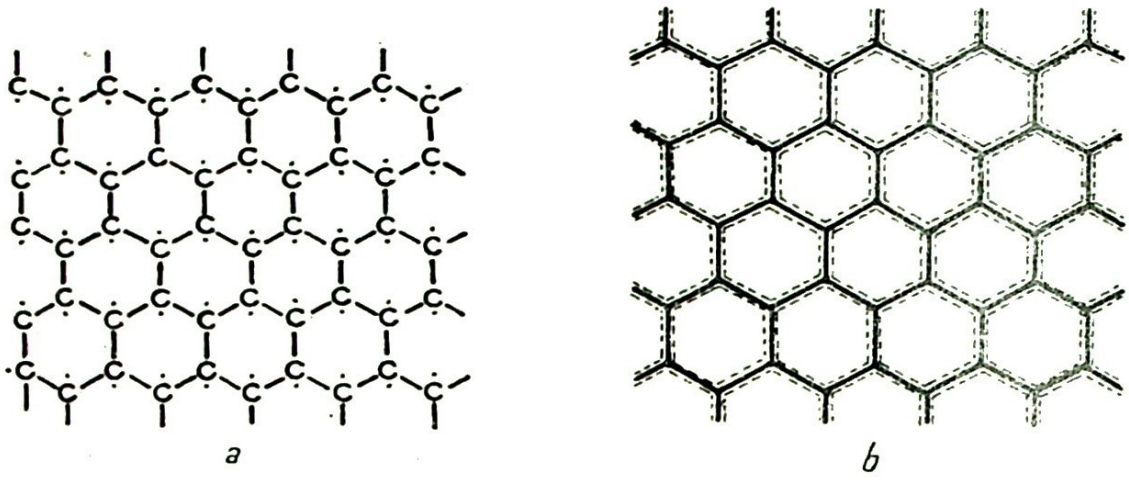


Fig. 62. Un strat de atomi dintr-un cristal de grafit:
a. Un plan de atomi de carbon din grafit, cu cîte un electron localizat la fiecare atom;
b. o imagine mai corectă, reprezentînd repartizarea electronilor mobili.

plan cu el. Rezultă astfel o structură compusă din hexagoane regulate, plane de atomi de carbon (fig. 62). Se știe că atomul de carbon are patru electroni de valență. Prin formarea celor trei covalențe, rămîne la fiecare atom de carbon cîte un electron. În figura 62, *a* acest electron este desenat lîngă fiecare atom de carbon. În realitate acești electroni nu sînt localizați, nu aparțin fiecare unui anumit atom de carbon, ci au o mare libertate de mișcare. Ei formează niște nori electronici, care se întind în întreg planul de atomi de carbon (fig. 62, *b*). Existența acestor electroni mobili în cristalul de grafit explică conductibilitatea bună a căldurii și electricității și opacitatea față de lumină.

Cristalul de grafit este compus dintr-un număr mare de straturi de felul celui reprezentat în figura 62, *b*, așezate paralel. Distanța dintre straturi este mult mai mare decît aceea a unei covalențe normale, și anume corespunde distanței dintre două molecule legate prin forțe moleculare slabe. Acest lucru explică ușurința cu care grafitul clivează pe o anumită direcție.

Diamantul și grafitul nu pot fi topite. Pentru distrugerea rețelei lor cristaline este nevoie să fie rupte covalențe, ceea ce necesită o temperatură foarte ridicată, de circa 3500°. La această temperatură ridicată (de ex. într-un arc electric, între electrozi de cărbune), se formează direct vapori compuși din atomi de carbon.

S-au făcut multe încercări de a fabrica diamante sintetice. S-a reușit pînă în prezent să se obțină numai diamante mici (circa 50 mg), de culoare

neagră, încălzind grafit la circa 3000°, sub presiune de 100 000 kgf/cm². Această presiune enormă este necesară căci, în conformitate cu principiul lui Le Chatelier, presiunea favorizează transformarea în forma cristalină cu densitatea mai mare (adică avînd atomii orînduiţi mai compact în reţea).

Cărbunii naturali, numiţi şi *cărbuni fosili* sau *cărbuni de pămînt*, s-au format, în cursul erelor geologice, din plante. Sub acţiunea unor microorganisme, apoi la temperatura şi presiunea înaltă din interiorul scoarţei pămîntului, s-a produs o eliminare de hidrogen, oxigen şi azot, ceea ce a dus la o creştere a conţinutului în carbon al materialului; procesul acesta lent este numit *incarbonizare*. Cărbunii sînt cu atît mai bogaţi în carbon cu cît straturile geologice din care provin sînt mai vechi deoarece procesul de incarbonizare avansează, evident, în timp.

Cărbunii de pămînt, departe de a fi constituiţi din carbon curat, sînt mai degrabă substanţe organice cu molecule complicate şi nedefinite, conţinînd încă mult hidrogen, oxigen şi azot. În afară de aceasta, în cărbuni se găsesc şi diferite substanţe minerale, care rămîn, ca cenuşă, după arderea lor.

În funcţie de vechimea şi deci de conţinutul de carbon, se deosebesc mai multe varietăţi de cărbune: *antracit* (95%C), *huilă* (80—90% C), *cărbune brun* (65—70% C), *lignit* (50—60% C) şi *turbă* (50—60% C). Cărbunii cei mai preţioşi sînt cei cu conţinut mai ridicat de carbon; ei produc prin ardere o cantitate mai mare de căldură. Zăcămintele de cărbuni din ţara noastră conţin în special huilă, cărbune brun şi lignit. Există de asemenea şi cantităţi mici de antracit.

Cărbunii de pămînt au o importanţă economică foarte mare. Ei sînt utilizaţi drept sursă de energie (combustibili), de exemplu în centralele termoelectrice, şi ca materie primă pentru obţinerea altor combinaţii ale carbonului. (Vom vedea mai departe ce produşi se obţin prin distilarea uscată a cărbunilor.)

Cărbunii artificiali. Din diferite substanţe organice se obţin, prin descompunere la temperatură înaltă (carbonizare), diferite varietăţi de cărbune. Un cărbune foarte pur, carbon aproape curat, se poate obţine din zahăr, prin încălzire într-un creuzet, cu flacără puternică.

Cărbunele de lemn sau *mangalul* se obţine prin descompunerea termică a lemnului, la temperatură relativ joasă, în absenţa aerului. În acest material, care mai conţine componentele minerale ale lemnului (cenuşa) se mai recunoaşte structura fibroasă a materiei prime.

Carbonizarea lemnului se face fie primitiv, în grămezi acoperite cu pămînt, în care deschideri, practicate la partea inferioară şi superioară, permit numai o circulaţie redusă a aerului, deci o ardere incompletă, fie în retorte (distilare uscată). În acest din urmă procedeu se degajă un gaz combustibil (compus mai ales din oxid de carbon), folosit la încălzirea retortelor, şi două lichide nemiscibile: un lichid apos, care conţine între

altele acid acetic, și un lichid uleios numit gudron, bogat în substanțe organice folositoare.

Mangalul este un material poros. Suprafața lui, raportată la volumul aparent, este mare. Pe această suprafață se reține bine diferite gaze, vapori sau unele substanțe aflate în soluție; procesul acesta se numește *adsorbție*. La încălzire, gazele și vaporii se desprind de suprafața cărbunelui; se produce *desorbția*.

Din cojile sîmburilor de fructe, dar chiar și din unele varietăți de lemn se poate obține, prin tratamente speciale, un cărbune de lemn cu o suprafață de adsorbție foarte mare, numit *cărbune activ*. Cărbunele activ este folosit pentru separarea unor gaze, prin adsorbție urmată de desorbție. În masca de gaze, el reține gazele toxice (nu însă și oxidul de carbon, CO). În industria alimentară și în laborator, cărbunele activ este folosit ca decolorant pentru diferite soluții (reține pe suprafața lui substanțele colorate nedorite). Cărbunele activ poate servi și drept catalizator pentru unele reacții între gaze.

Cocsul este produsul solid care rămîne la încălzirea puternică (distilarea uscată), în absența aerului, la circa 1000°, a cărbunilor de pămînt.

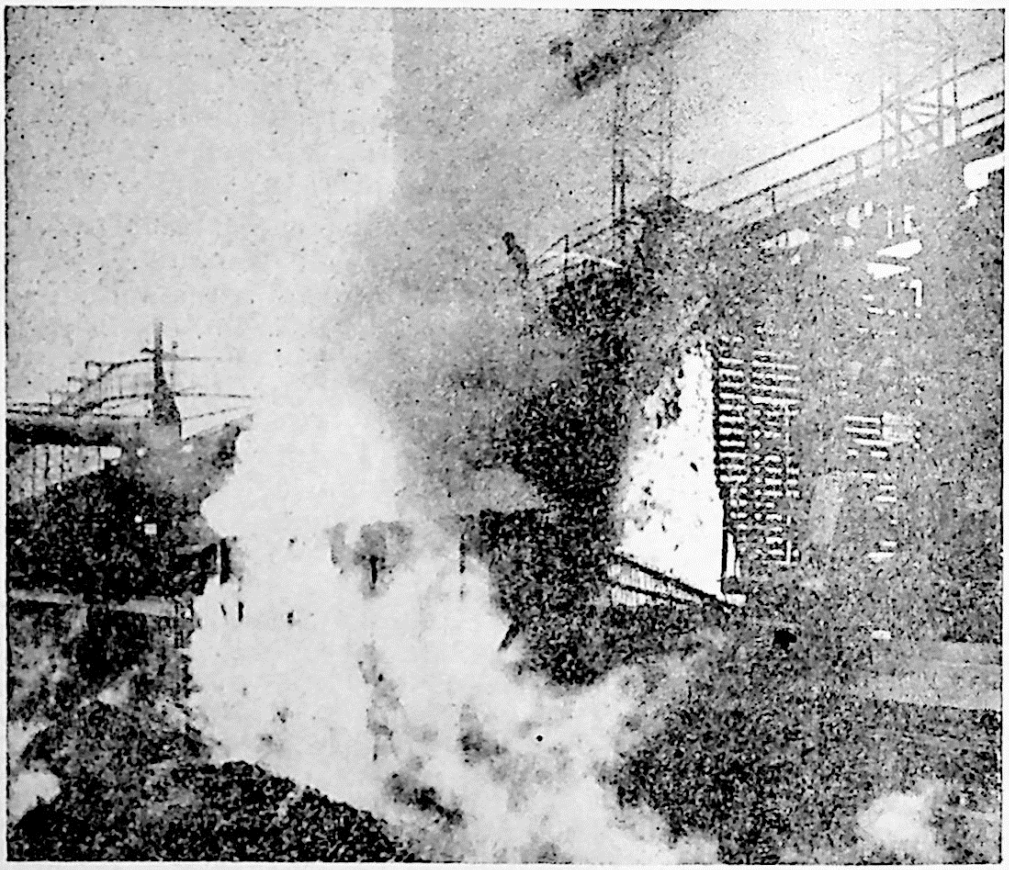


Fig. 63. Evacuarea cocsului din cuptor (Uzina cocso-chimică Hunedoara).

Cocsul se fabrică în mari cuptoare de zidărie, lungi și înguste. Acestea sînt încălzite chiar cu gazul combustibil rezultat în procesul de cocsificare. Gazul acesta, numit *gaz de cocserie*, conține hidrogen, H_2, metan, CH_4, și oxid de carbon, CO (dar și alte gaze, în cantități mai mici). Hidrogenul, care se găsește în proporție mare (peste 50%, în volume), poate fi separat și folosit la sinteza amoniacului.

La distilarea uscată a cărbunilor mai rezultă, în afară de gazul de cocserie, un lichid apos în care se găsește amoniac (ape amoniacale) și un lichid uleios (gudron) ce conține substanțe organice. Apele amoniacale sînt folosite la fabricarea de săruri de amoniu, utilizate ca îngrășăminte. Componentele gudronului (benzen, toluen, naftalină, fenoli etc.) se separă și se întrebuințează ca materii prime în industria de coloranți, de produse farmaceutice și de mase plastice.

Prin distilarea cărbunilor de pămînt se fabrică, în cantități mari, cocsul metalurgic, care servește la obținerea fontei în furnalele înalte, ca și a altor metale. Cocsul metalurgic este un material dur, ce nu se sfărîmă sub sarcina mare din furnalul înalt. Este relativ puțin reactiv; punctul de aprindere este în jur de 700°, față de circa 300° la cărbunele de lemn.

Negrul de fum, o pulbere fină de cărbune, se formează la descompunerea termică, în cursul arderii incomplete a diferite substanțe organice cum sînt gazul metan sau fracțiuni de petrol (motorină). El este folosit pentru fabricarea cernelei tipografice și a tușului, și în cantități mari, ca material de umplutură pentru cauciuc.

Electrozii de cărbune, mult utilizați în industria chimică (la fabricarea clorului și a sodei caustice, precum și a carburii de calciu), în industria

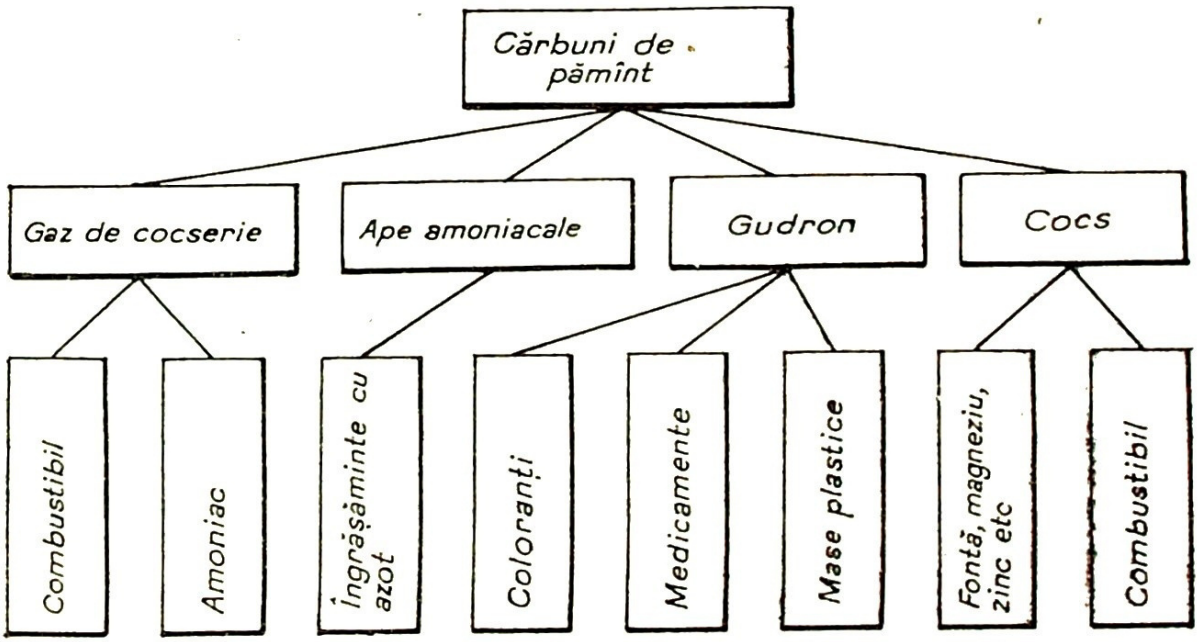


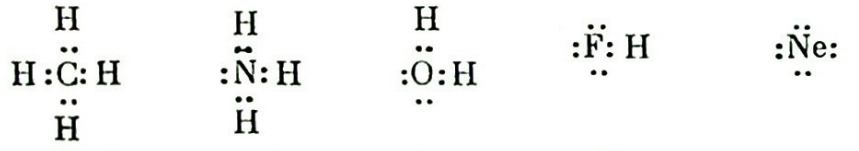
Fig. 64. Valorificarea cărbunilor de pămînt prin distilare uscată.

metalurgică (aluminiu, oţeluri aliate speciale) şi în electrotehnică (pile, lămpi cu arc) se fabrică din cărbuni săraci în cenuşă. După pulverizare cărbunele se amestecă cu un liant organic (gudron sau smoală de petrol) şi se încălzeşte cîteva zile la 1400—1600°, în cuptoare încălzite cu gaz. Se obţine astfel un material compact, bun conducător de electricitate. Pentru unele scopuri încălzirea se împinge mai departe, prin trecerea unui curent electric, obţinîndu-se un material mai asemănător grafitului (cărbune grafitat).

Cercetarea structurii diferitelor varietăţi de cărbune a arătat că aceste materiale sînt compuse din cristale extrem de mici de grafit, orientate în mod neregulat. Cu cît încălzirea se face la temperatură mai înaltă, un timp mai lung, aceste cristale îşi măresc dimensiunile şi se orientează paralel, ca în grafit.

HIDROCARBURILE ŞI CHIMIA ORGANICĂ

Combinaţiile carbonului cu hidrogenul, *hidrocarburile*, se deosebesc mult, atît prin structura lor cît şi prin comportarea lor chimică, de hidrurile elementelor vecine din sistemul periodic. Carbonul, primul element din coloana a IV-a a sistemului periodic, posedă patru electroni de valenţă. Combinaţia cea mai simplă a carbonului cu hidrogenul este *metanul*, CH_4, o substanţă gazoasă. Se redă aici formula metanului, alături de hidrurile elementelor din perioada a 2-a şi grupele V, VI şi VII.

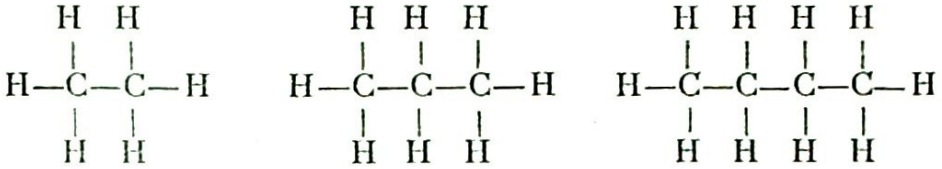


Metanul — Amoniacul — Apa — Acidul fluorhidric — Neonul

Atomii centrali din aceste hidruri posedă, în stratul lor exterior, acelaşi număr de electroni ca elementul din grupa a VIII-a, neonul (sînt izoelectronici cu neonul). Spre deosebire de celelalte hidruri din perioada a 2-a, metanul şi toate celelalte hidrocarburi nu au electroni neparticipanţi. În consecinţă metanul nu este bazic. Pe de altă parte, atomul de carbon nu are tendinţa de a forma ioni (ionul C^{4+} nu a fost observat în nici o combinaţie, iar ionul C^{4-}, cu acelaşi înveliş electronic ca neonul, dar cu patru sarcini negative, nu apare decît foarte rar). Legăturile dintre carbon şi hidrogen, din metan (şi din celelalte hidrocarburi), sînt legături covalente, de o stabilitate excepţională.

Dintre toate elementele, carbonul şi hidrogenul au cea mai mare tendinţă de a forma covalenţe. Datorită acestui fapt, atomii de carbon se unesc între ei prin covalenţe, formînd lanţuri sau *catene* de atomi de car-

bon, de cele mai variate forme. În toate aceste combinaţii, carbonul este tetracovalent, iar hidrogenul monocovalent:



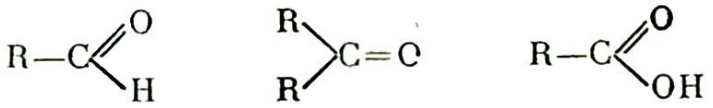
Etan Propan Butan

O tendinţă mai redusă de a forma catene, din doi sau mai mulţi atomi de acelaşi fel, se întîlneşte şi la elementele vecine cu carbonul în sistemul periodic, de ex. la azot, oxigen, sulf, siliciu şi bor. Combinaţiile lor conţinînd catene, ca de ex. hidrazina, $H_2N—NH_2$, peroxidul de oxigen, HO—OH şi silanii (despre care va fi vorba mai departe) sînt însă combinaţii reactive, mult diferite de hidrocarburi în comportarea lor chimică.

De la hidrocarburi derivă un mare număr de combinaţii, prin înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen cu atomi ai altor elemente. Se redau mai jos formulele cîtorva asemenea compuşi. (În aceste formule, R este restul unei hidrocarburi, în care un atom de hidrogen este înlocuit printr-un alt atom sau printr-o grupă de atomi.)

$R—Cl$	$R—OH$	$R—NO_2$	$R—NH_2$
Compus clorurat	Alcool	Nitro-derivat	Amină

Şi unii atomi polivalenţi se pot lega de atomul de carbon al unei hidrocarburi:



Aldehidă Cetonă Acid

Combinaţiile de acest fel, numite combinaţii organice, există în număr foarte mare datorită posibilităţilor extraordinare ale carbonului de a forma covalenţe cu el însuşi şi cu alte elemente. Rezultă astfel un număr practic nesfîrşit de substanţe, ale căror proprietăţi extrem de variate sînt studiate de *chimia organică*.

Combinaţiile organice ne interesează din mai multe puncte de vedere. În primul rînd, substanţele şi materialele din care sînt constituite organismele vii, animale şi vegetale, sînt combinaţii organice. Fiinţele vii sintetizează substanţe organice cu mare uşurinţă, din materii prime anorganice. Pe de altă parte, dezvoltarea ştiinţei chimice a condus la obţinerea unui mare număr de substanţe şi de materiale sintetice, de mare utilitate practică, ca de ex. coloranţi, medicamente, antidăunători agricoli necesari combaterii insectelor şi altor vietăţi nocive, mase plastice, fibre sintetice, cauciucuri sintetice şi multe alte bunuri de consum sau materiale necesare

altor industrii. Toate aceste produse sînt fabricate pe scară mare, în imense combinate chimice. Producţia industriei chimice organice este de cea mai mare însemnătate pentru economia naţională şi viaţa zilnică a omului.

Din cauza numărului imens de combinaţii ce derivă de la hidrocarburi, în modul schiţat mai sus, şi a proprietăţilor lor speciale, chimia organică formează un capitol separat al chimiei. Chimia organică se caracterizează prin metode de lucru în laborator şi prin procedee industriale mult deosebite de acelea ale chimiei anorganice.

OXIZII CARBONULUI ŞI ACIDUL CARBONIC

Oxidul de carbon, CO, nu apare liber în natură, dar joacă un rol important în tehnică, servind drept combustibil, drept materie primă pentru unii compuşi organici şi ca agent reducător în multe procese metalurgice.

Obţinere. 1. *Gazul de generator.* Se formează oxid de carbon la arderea carbonului într-o cantitate insuficientă de oxigen sau de aer:

$$2\ C + O_2 \longrightarrow 2\ CO$$

Reacţia aceasta este exotermă. Ea se produce în cuptoare speciale numite generatoare, în care se sulfă aer peste cărbune incandescent. Dacă se sulfă aer, oxidul de carbon format este diluat cu mult azot. Apoi în mod inevitabil se formează şi puţin bioxid de carbon. Din cauza aceasta gazul de generator are o putere calorică mică (adică produce puţină căldură la ardere).

2. *Gazul de apă.* Trecînd vapori de apă peste cărbune incandescent, la circa 1200°, se formează un amestec de oxid de carbon şi hidrogen, numit gaz de apă:

$$C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$$

Gazul de apă are o putere calorică mare. Reacţia prin care se formează fiind însă endotermă, temperatura cărbunelui scade repede şi reacţia ia alt curs. În practică se sulfă alternativ în generator, timp de cîteva minute aer, pentru a ridica temperatura, apoi aburi, pentru a produce gazul de apă. Gazele produse în cele două faze de funcţionare se culeg separat.

3. *Gaze de sinteză.* Trecînd metan cu vapori de apă peste un catalizator de nichel, conţinut în tuburi de oţel special, încălzite exterior la circa 850°, se obţine un amestec de hidrogen şi oxid de carbon:

$$\underset{\text{Metan}}{CH_4} + H_2O \longrightarrow CO + 3\ H_2$$

Trecînd acest amestec de gaze, cu vapori de apă, peste un catalizator de oxid de fer (Fe_2O_3), la circa 500°, rezultă hidrogen şi bioxid de carbon:

$$CO + H_2O \xrightarrow{(Fe_2O_3)} CO_2 + H_2$$

Reacţia aceasta se utilizează în fabricile de amoniac pentru a obţine hidrogenul necesar sintezei acestui compus. În acest caz, se adaugă în gazul iniţial şi aer, pentru a obţine amestecul de $N_2 + 3\ H_2$, necesar sintezei amoniacului. Bioxidul de carbon format se îndepărtează prin dizolvare în apă, sub presiune, sau prin dizolvare în soluţii de baze.

4. După cum am văzut mai înainte, oxid de carbon se găseşte şi în gazul de cocserie, care ia naştere la distilarea uscată a cărbunilor de pămînt. Conţinutul de oxid de carbon poate ajunge pînă la 10%.

5. Din *acid formic* se poate obţine oxid de carbon prin picurare în acid sulfuric concentrat, care absoarbe apa formată în reacţie:

$$\underset{\text{Acid formic}}{HCOOH} \xrightarrow{(H_2SO_4)} CO + H_2O$$

Reacţia aceasta serveşte pentru a obţine cantităţi mici de oxid de carbon în laborator.

Proprietăţi fizice. Oxidul de carbon este un gaz incolor şi inodor, cu p.f. — 190°. La temperatura camerei nu poate fi lichefiat numai prin mărirea presiunii (fără răcire) fiindcă temperatura critică este scăzută.

Structură. Carbonul avînd patru, iar oxigenul şase electroni de valenţă, oxidul de carbon s-ar putea formula cu o dublă legătură între cei doi atomi (formula I).

$$\underset{\text{I}}{:C = \ddot{O}:} \qquad \underset{\text{II}}{\overset{(-)(+)}{:C \equiv O:}} \qquad \underset{\text{III}}{:N \equiv N:}$$

Structura I este însă improbabilă pentru că, în această structură, carbonul ar avea numai şase electroni în jurul său, în timp ce oxigenul ar dispune de două perechi de electroni neparticipanţi. De aceea este foarte probabil că una din perechile de electroni neparticipanţi de la oxigen umple golul de electroni de la carbon, dînd naştere unei legături coordinative între C şi O. Astfel se ajunge la structura II.

Sînt numeroase dovezi în sprijinul structurii II. Înainte de toate, este izbitoare asemănarea structurii oxidului de carbon II, cu aceea a moleculei de azot, III. Ambele molecule posedă acelaşi număr de electroni (14) (sînt molecule izoelectronice). Masele moleculare sînt identice (28). Diferitele proprietăţi fizice ale celor două substanţe, ca punctele de topire, de fierbere, temperaturile critice şi densităţile în stare gazoasă, sînt practic identice.

Structura chimică explică şi marea inerţie chimică a oxidului de carbon, asemănătoare în anumite privinţe cu a azotului. Dacă oxidul de carbon ar avea structura I, cu un deficit de electroni la carbon, el ar trebui să fie foarte reactiv.

Proprietăţi chimice. 1. Oxidul de carbon arde, în oxigen sau în aer, cu flacără albastră, dînd bioxid de carbon:

$$2\ CO + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2$$

Pe această reacţie se bazează utilizarea oxidului de carbon drept combustibil.

2. Un amestec de oxid de carbon și hidrogen (gaz de sinteză) trecut la 350° și 250 atm, peste un catalizator de oxid de zinc conținînd urme de mangan, servește industrial pentru fabricarea alcoolului metilic (metanolului):

$$CO + 2\ H_2 \longrightarrow \underset{\text{Alcool metilic}}{CH_3OH}$$

3. Cu hidroxidul de sodiu, oxidul de carbon reacționează relativ greu (adică mult mai încet decît, de ex., bioxidul de carbon). La 200° și 15 atm, oxidul de carbon reacționează cu hidroxidul de sodiu, dînd formiatul de sodiu:

$$CO + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Formiat de sodiu}}{HCOONa}$$

4. La temperatură înaltă, oxidul de carbon reacționează cu mulți oxizi metalici, reducîndu-i pînă la metal. Următoarea reacție se petrece în furnalul înalt, la producerea fontei:

$$Fe_3O_4 + 4\ CO \longrightarrow 3\ Fe + 4\ CO_2$$

Oxidul de carbon este extrem de toxic și foarte de temut din cauza faptului că este inodor. Pericolul de intoxicație cu oxid de carbon este mare mai ales în camerele încălzite cu sobe de fier, cu coșuri imperfecte. (Dacă tirajul sobei nu este bun, combustibilul arde într-o cantitate insuficientă de aer și se produce oxid de carbon, în loc de bioxid de carbon.) Oxidul de carbon se combină cu substanța roșie din sînge, hemoglobina, care pierde astfel capacitatea ei de a se combina cu oxigenul din aer și de a-l transporta în diferitele organe. Intoxicațiile cu oxid de carbon se combat prin inhalare de aer curat, mai bine încă de oxigen.

Bioxidul de carbon, CO_2. 1. Bioxidul de carbon este produsul arderii complete a carbonului, în oxigen sau în aer:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

Reacția aceasta servește ca sursă de energie (căldură) pe scară foarte mare. Firește, practic nu se utilizează carbon curat, ci combustibili mai mult sau mai puțin bogați în carbon, cum sînt cărbunii fosili, cocsul etc.

2. Se formează bioxid de carbon la descompunerea termică (disocierea) carbonaților, de ex. a carbonatului de calciu:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

Reacția aceasta stă la baza fabricării oxidului de calciu (var nestins), din carbonatul de calciu (piatra de var). Aceasta din urmă se încălzește, prin amestecare cu cărbune și ardere, în cuptoare verticale. Temperatura de descompunere a carbonatului de calciu este de circa 800°. Carbonatul de magneziu disociază la temperatură mult mai joasă (230°); carbonații de sodiu și potasiu nu sînt decît foarte slab disociați pe la 1200°.

Carbonaţii acizi disociază (parţial) la temperatură mult mai joasă decît carbonaţii neutri, de ex.:

$$\underset{\text{Carbonat acid de sodiu}}{2\ NaHCO_3} \xrightarrow{300^\circ} \underset{\text{Carbonat de sodiu}}{Na_2CO_3} + CO_2 + H_2O$$

3. Carbonaţii reacţionează cu acizi, eliberînd bioxid de carbon. Tratînd de ex. marmură, un carbonat de calciu natural, cu acid clorhidric, se obţine bioxid de carbon:

$$CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

4. Cantităţi mari de bioxid de carbon se degajă, ca produs secundar, în fermentaţia alcoolică.

Mai menţionăm că în unele regiuni vulcanice se degajă bioxid de carbon din pămînt (moiete), de ex. la Covasna.

Proprietăţile bioxidului de carbon. Bioxidul de carbon este un gaz, care se lichefiază uşor prin comprimare şi (uşoară) răcire, temperatura sa critică (31°) fiind numai puţin mai ridicată decît temperatura camerei. Bioxidul de carbon lichid se conservă şi se transportă în cilindri de oţel. Bioxidul de carbon se obţine uşor în stare solidă (zăpadă de bioxid de carbon).

EXPERIENŢĂ. La ventilul unui cilindru cu bioxid de carbon, ţinut răsturnat, se fixează un sul de hîrtie groasă, cu diametrul de aproximativ 4 cm şi lungimea de 30—40 cm. Acesta se introduce într-un sac de pînză legat cu sfoară de gîtul cilindrului, în modul indicat în figura 65. Se deschide repede ventilul cilindrului şi se lasă să iasă bioxid de carbon lichid, timp de un minut. Bioxidul de carbon se evaporă, în mică parte, momentan, consumînd atîta căldură încît restul lichidului se transformă în zăpadă de bioxid de carbon.

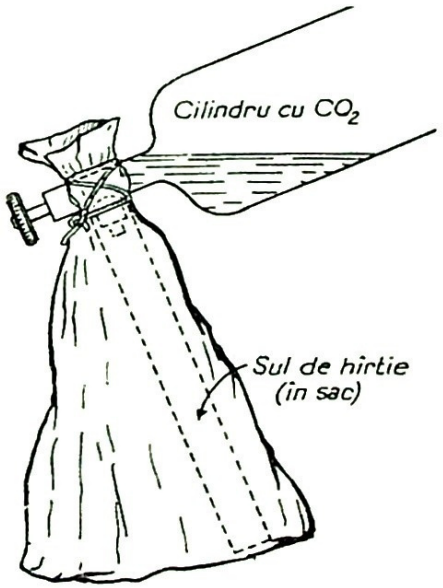


Fig. 65. Procedeu simplu pentru obţinerea bioxidului de carbon solid

Bioxidul de carbon solid se evaporă (sublimează). El se conservă cel mai bine în vase Dewar (vase de sticlă cu pereţi dubli argintaţi, între care se goleşte aerul; fig. 66). Evaporarea zăpezii de

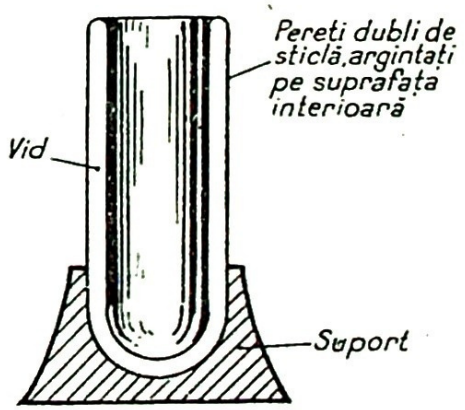


Fig. 66. Vas Dewar (secţiune)

bioxid de carbon este mult întîrziată, dacă ea este presată în formă de blocuri sau cuburi compacte, cunoscute sub denumirea de gheață uscată.

Bioxidul de carbon solid servește pentru producerea de temperaturi joase. Se folosesc adesea în laborator băi de bioxid de carbon, obținute prin introducerea de bioxid de carbon solid, într-un lichid cu punct de solidificare scăzut, ca acetona sau benzina, conținut într-un vas Dewar. Aceste băi au temperatura de —78° (atît timp cît conțin CO_2 solid).

La presiunea normală, bioxidul de carbon este un gaz incolor, cu miros și gust slab acid, înțepător; este mai greu decît aerul (densitate 1,53 față de aer). De aceea bioxidul de carbon se adună în partea inferioară a încăperilor în care se introduce sau se produce. Cum nu întreține arderea (și nici nu arde), prezența bioxidului de carbon într-un recipient sau într-o cameră se recunoaște cu ajutorul unei flăcări, care se stinge. Bioxidul de carbon nu este toxic, însă el nu întreține respirația; de aceea, în concentrații mari el poate produce sufocație.

EXPERIENȚE. *a.* Se umple un cilindru de sticlă cu CO_2, prin dezlocuirea aerului. Se toarnă conținutul în alt cilindru, în care arde o lumînare; aceasta se stinge.

b. Se sifonează bioxidul de carbon dintr-un vas, cu ajutorul unui tub de cauciuc, întocmai ca un lichid, în alt vas așezat la un nivel mai coborît și în care, pentru recunoaștere, se află o lumînare aprinsă.

Bioxidul de carbon este compus din molecule CO_2. Structura acestora este liniară, cu alte cuvinte cei trei atomi sînt orînduiți în linie dreaptă:

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}:$$

(Vezi deosebirea față de moleculele de SO_2, care au structură angulară.)

Bioxidul de carbon este anhidrida acidului carbonic, H_2CO_3. El reacționează deci cu bazele dînd săruri ale acestui acid (carbonați). Cu hidroxidul de sodiu, solid sau aflat în soluție, se formează carbonat de sodiu:

$$CO_2 + 2\ NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Dacă se barbotează bioxid de carbon printr-o soluție de hidroxid de bariu sau de calciu, precipită carbonații respectivi insolubili:

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow \underset{\text{Carbonat de bariu}}{BaCO_3} + H_2O$$

Reacția aceasta este folosită în chimia analitică pentru recunoașterea bioxidului de carbon.

EXPERIENȚĂ. Se prepară într-o eprubetă o soluție limpede de hidroxid de calciu (var stins). Printr-un tub de sticlă care ajunge la fundul eprubetei se suflă aer, cu gura, prin această soluție. Bioxidul de carbon conținut în aerul expirat va produce tulburarea soluției (se formează carbonat de calciu insolubil).

Întrebuințări. Bioxidul de carbon este folosit în industrie la fabricarea carbonaților și a unor acizi organici. Datorită proprietății sale de a nu întreține arderea el este utilizat în stingătoarele de incendii, fie lichefiat, fie preparat în momentul folosirii (din carbonat de sodiu și acid sulfu-

ric). În industria alimentară, bioxidul de carbon servește la fabricarea limonadei, a apei gazoase, a vinului spumos etc.

Bioxidul de carbon solid este folosit, după cum s-a arătat mai înainte, pentru producerea de temperaturi joase.

Acidul carbonic, H_2CO_3. Solubilitatea bioxidului de carbon în apă este relativ mică la presiunea normală, dar ea crește mult la presiune mărită. Cea mai mare parte din bioxidul de carbon este dizolvat fizic și numai o mică parte reacționează cu apa dînd *acidul carbonic:*

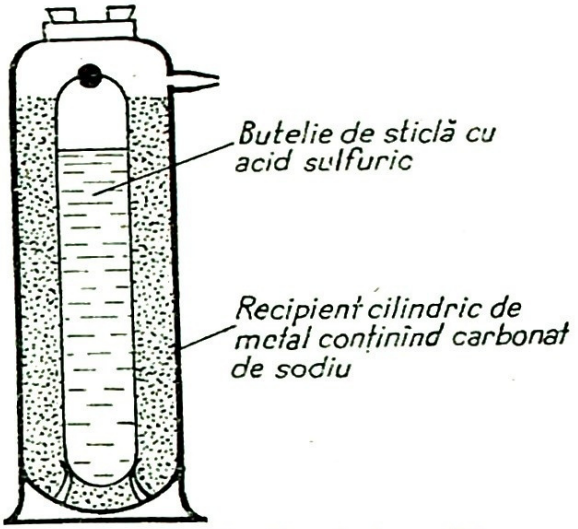


Fig. 67. Stingător de incendiu.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

Acidul carbonic nu poate fi izolat pur. La evaporarea soluției apoase, echilibrul se deplasează spre stînga, obținîndu-se numai CO_2.

Acidul carbonic este un acid bibazic. Cei doi atomi de hidrogen ionizează pe rînd:

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CO_3^{2-}$$

Cel de-al doilea atom de hidrogen ionizează numai în soluție foarte diluată, după ce primul este complet ionizat.

Acidul carbonic este un acid foarte slab. Soluția apoasă de bioxid de carbon înroșește slab hîrtia de turnesol. Chiar și acizii organici slabi pot dezlocui acidul carbonic din sărurile sale:

$$Na_2CO_3 + 2\ CH_3COOH \longrightarrow 2\ CH_3COONa + CO_2 + H_2O$$

Acid acetic — Acetat de sodiu

EXPERIENȚE. *a.* Se prepară într-o eprubetă o soluție de carbonat de sodiu, peste care se toarnă cîțiva cm^3 de oțet (care conține acid acetic). Se produce degajare abundentă de bioxid de carbon, cu aspect de fierbere.

b. Se curăță bine suprafața unei bucăți de marmură, pe care se picură apoi puțină zeamă de lămîie (în care se găsește acid citric, un acid organic slab). După circa un minut se observă formarea de bule de gaz.

c. Se amestecă intim, pe o placă de faianță sau într-o linguriță, părți egale de praf de carbonat de sodiu anhidru (sodă calcinată) și sare de lămîie (acid tartric, alt acid organic slab). Dacă se adaugă o picătură de apă, se produce brusc o degajare puternică de bioxid de carbon.

Carbonații. Acidul carbonic fiind un acid bibazic, el poate forma, cu un metal monovalent M, *carbonați neutri*, M_2CO_3 și *carbonați acizi*, $MHCO_3$.

Carbonatul de sodiu sau *soda*, Na_2CO_3, este cel mai important dintre carbonați prin întrebuințările lui tehnice. La noi în țară el este fabricat la Govora și Ocna Mureș.

Procedeul Solvay. Carbonatul de sodiu se fabrică pornindu-se de la o soluţie de clorură de sodiu în apă. În aceasta se introduce amoniac, apoi, sub presiune, bioxid de carbon. În soluţie se formează întîi carbonat acid de amoniu (neizolabil), care reacţionează cu clorura de sodiu formînd carbonat acid de sodiu:

$$NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows (NH_4)HCO_3$$

$$(NH_4)HCO_3 + NaCl \rightleftarrows NaHCO_3 \downarrow + NH_4Cl$$

Carbonatul acid de sodiu, fiind greu solubil în soluţia respectivă, se depune în mare parte. După filtrare, carbonatul acid de sodiu este transformat prin încălzire în carbonat de sodiu („sodă calcinată"). Bioxidul de carbon care se degajă se reintroduce în fabricaţie; această cantitate de bioxid de carbon reprezintă jumătate din cea necesară. Restul se obţine din piatra de var prin calcinare. Oxidul de calciu (var nestins), CaO, ce se formează simultan, se transformă cu apa în *hidroxid de calciu* (var stins), $Ca(OH)_2$ şi apoi se tratează cu soluţia conţinînd clorură de amoniu, rămasă după filtrarea carbonatului acid de sodiu. Se obţine astfel amoniac, care se reintroduce în fabricaţie:

$$2\ NH_4Cl + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\ NH_3 + 2\ H_2O + CaCl_2$$

Materiile prime în acest procedeu sînt deci sarea şi piatra de var; clorura de calciu este un deşeu.

Carbonatul de sodiu se utilizează fie anhidru (sodă calcinată), fie cristalizat cu zece molecule de apă, $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$.

Soluţia apoasă de carbonat de sodiu este puternic bazică, din cauza hidrolizei care are loc:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

Această reacţie se poate formula mai simplu ţinînd seama numai de ionii şi moleculele care iau parte la reacţie:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + HO^-$$

Carbonatul acid de sodiu, numit de obicei bicarbonat de sodiu, $NaHCO_3$, se obţine în procedeul Solvay, aşa cum s-a arătat mai sus, sau din carbonat de sodiu în soluţie apoasă şi bioxid de carbon în exces:

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\ NaHCO_3$$

Datorită hidrolizei, soluţia de bicarbonat de sodiu are un caracter bazic, mai slab însă decît soluţia de carbonat neutru de sodiu. Bicarbonatul de sodiu este utilizat în medicină pentru neutralizarea aciditătii stomacului.

Despre *carbonatul de amoniu* s-a vorbit mai înainte (vezi pag. 177).

Numai carbonaţii metalelor alcaline şi cel de amoniu sînt solubili în apă. Carbonaţii celorlalte metale (Ca, Sr, Ba, Pb, Fe etc.) se precipită

din soluțiile conținînd ionii acestor elemente, prin adăugarea unei soluții de carbonat de sodiu sau de potasiu.

Carbonatul de calciu, $CaCO_3$, este mult răspîndit în natură, atît în forme cristaline (*calcita* și *aragonita*) cît și mai ales amorf, ca *piatră de var (calcar)*, mai mult sau mai puțin pură. *Marmura* este o formă naturală de carbonat de calciu pur, microcristalin.

După cum s-a arătat mai sus, carbonatul de calciu disociază termic, pe la 800°, în bioxid de carbon și oxid de calciu. În apă, carbonatul de calciu este practic insolubil. Apa conținînd bioxid de carbon (cum este apa de ploaie) dizolvă însă cantități relativ mari de carbonat de calciu sub formă de carbonat acid de calciu (bicarbonat de calciu):

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \longrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

În contact cu aerul sau la încălzire, soluțiile de bicarbonat de calciu depun carbonat de calciu, în urma volatilizării bioxidului de carbon (reacția de mai sus, de la dreapta spre stînga).

Combinațiile carbonului cu cîteva alte elemente. *Sulfura de carbon*, CS_2. Carbonul se combină cu sulful, la 900—1000°:

$$C + 2\,S \longrightarrow CS_2$$

Sulfura de carbon este un lichid incolor, volatil, cu p.f. 46°, insolubil în apă și mai greu decît aceasta. Sulfura de carbon pură are un miros aromatic, dar în stare brută conține impurități urît mirositoare. Este un bun dizolvant pentru iod, sulf, fosfor (alb), grăsimi, rășini și alte substanțe organice.

Vaporii sulfurii de carbon sînt foarte inflamabili, aprinzîndu-se nu numai de la o flacără, ci chiar de la obiecte calde (250°):

$$CS_2 + 3\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,SO_2$$

Sulfura de carbon servește, în mari cantități, la fabricarea fibrelor artificiale de celuloză din lemn.

Tetraclorura de carbon, CCl_4, se obține din metan prin reacția cu clor:

$$CH_4 + 4\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 4\,HCl$$

sau din sulfură de carbon și clor, în prezență de clorură de fer, drept catalizator:

$$CS_2 + 2\,Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} CCl_4 + 2\,S$$

Tetraclorura de carbon este un lichid cu p.f. 76°, mai greu decît apa și insolubil în aceasta. Este inert chimic (de ex. nu reacționează decît foarte greu cu bazele și deloc cu apa sau acizii); nu arde și de aceea este folosit în unele tipuri de stingătoare de incendiu. Servește ca dizolvant.

Acidul cianhidric, HCN, şi *cianura de sodiu*, NaCN. Acidul cianhidric se fabrică prin arderea metanului cu aer, în prezenţă de amoniac:

$$2\ CH_4 + 2\ NH_3 + 3\ O_2 \longrightarrow \underset{\text{Acid cianhidric}}{2\ HCN} + 6\ H_2O$$

Reacţia se efectuează cu ajutorul unui catalizator de platină, la circa 1000°. Acidul cianhidric din aceste gaze se transformă în sarea lui de sodiu, cianura de sodiu:

$$HCN + NaOH \longrightarrow \underset{\text{Cianură de sodiu}}{NaCN} + H_2O$$

Acidul cianhidric se obţine, în laborator, din cianură de sodiu şi acid sulfuric diluat. Fiind un acid slab, acidul cianhidric este dezlocuit din sărurile sale de către acizii tari:

$$NaCN + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HCN$$

Acidul cianhidric este un lichid foarte volatil, cu miros de migdale amare, ce fierbe la 27°. Acidul cianhidric este extrem de toxic. De asemenea, foarte toxice sînt şi cianurile.

Soluţia de cianură de sodiu este alcalină, din cauza reacţiei de hidroliză.

Cianura de sodiu, NaCN, serveşte în mari cantităţi, în industria minieră, pentru extragerea aurului, pe care îl dizolvă în prezenţa oxigenului din aer. De asemenea serveşte în industria chimică organică, în fotografie şi în galvanoplastie (acoperirea obiectelor cu un strat metalic prin electroliză).

Cianurile metalelor alcalino-pămîntoase se hidrolizează în contact cu apa, dînd acid cianhidric şi hidroxizii metalelor respective. Cianurile metalelor grele sînt greu solubile sau insolubile în apă.

Carbura de calciu, CaC_2, se obţine industrial, în mari cantităţi, din var nestins şi cărbune de lemn sau cocs, la 2500°, în cuptoare electrice, între electrozi uriaşi de cărbune:

$$CaO + 3\ C \longrightarrow CaC_2 + CO$$

Carbura de calciu tehnică, numită *carbid*, este o masă cristalină, cenuşie, dură. Cu apa reacţionează violent, dînd naştere unei hidrocarburi, acetilena:

$$\underset{\text{Carbură de calciu}}{CaC_2} + 2\ H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + \underset{\text{Acetilenă}}{C_2H_2}$$

Din biochimia carbonului şi a compuşilor săi. Carbonul este un element de cea mai mare importanţă pentru viaţa animalelor şi plantelor de pe planeta noastră.

Bioxidul de carbon din atmosferă constituie un imens rezervor de carbon, din care plantele îşi construiesc substanţa lor. Plantele verzi absorb

bioxidul de carbon din atmosferă și, eliminînd oxigenul, păstrează carbonul. Acesta din urmă, combinat cu apă și cu azot extras din sol, dă naștere imensei varietăți de substanțe din plante.

Asimilația bioxidului de carbon din atmosferă este o reacție fotochimică endotermă. Energia necesară pentru ca această reacție să aibă loc este furnizată de lumina solară. Reacția are loc cu ajutorul *clorofilei*, o substanță organică de culoare verde, cu structură complicată, în compoziția căreia intră și magneziu. Clorofila nu este un catalizator, ci un așa-numit *sensibilizator fotochimic*, a cărui funcțiune este de a absorbi energia luminoasă și a o folosi pentru sintezele substanțelor organice.

Substanțele organice formate pe această cale în plante trec, sub formă de hrană vegetală, în corpul animalelor. Aici ele sînt folosite în mare parte în procese oxidative, la care ia parte oxigenul din aer. În aceste procese se formează bioxid de carbon, pe care viețuitoarele îl elimină prin respirație. În acest fel o parte din carbon se reîntoarce în atmosferă. În același timp, în cursul transformărilor oxidative se produce energie care este folosită de viețuitoare în procesele lor vitale și pentru sinteze de substanțe organice noi, necesare vieții lor. Orice activitate vitală de pe glob este deci indirect rezultatul energiei solare absorbite de plante.

După moartea animalelor și a plantelor, se produce o degradare biologică, oxidativă, a materiei conținute în trupurile lor. În acest proces, practic tot carbonul se reîntoarce în atmosferă, sub formă de bioxid de carbon. Are deci loc o *circulație a carbonului în natură*, în strînsă legătură cu viața de pe planetă.

În epocile geologice trecute, cantitatea de bioxid de carbon din atmosferă trebuie să fi fost mult mai mare decît cea actuală. O mare parte din carbonul atmosferic de atunci a fost fixat în scoarța pămîntului, fie sub formă de substanțe organice fosile, cum sînt cărbunii și petrolul, fie sub formă de carbonat de calciu care a luat naștere în cursul timpului, în mări, din ionii de calciu conținuți în apa acestora și bioxid de carbon din atmosferă (astfel s-au format sedimentele uriașe de piatră de var din natură). Prin extragerea combustibililor fosili din pămînt și arderea lor de către om se restituie atmosferei o parte din bioxidul de carbon pierdut odinioară. Carbonul fixat sub formă de carbonat de calciu este însă probabil pierdut definitiv în ce privește folosirea lui pentru viață.

SILICIUL

Stare naturală. Siliciul este, după oxigen, elementul cel mai răspîndit din scoarța pămîntului. Siliciul nu se găsește în natură, ci numai combinat, anume ca *bioxid de siliciu*, SiO_2 și nenumărați *silicați*, derivînd de la acesta.

Obținerea siliciului. Bioxidul de siliciu poate fi redus cu metale, cum este magneziul:

$$SiO_2 + 2\ Mg \longrightarrow Si + 2\ MgO$$

sau cu cărbune, în cuptorul electric. În ambele cazuri se formează și combinații ale siliciului cu agentul reducător, de ex. siliciură de magneziu, Mg_2Si, sau *carbură de siliciu*, SiC. Aceasta din urmă este un material aproape la fel de dur ca diamantul și fiind mult mai ieftin, este mult utilizat în tehnică (sub denumirea de *carborund*) pentru fabricarea de pietre de polizor și alte unelte.

Siliciul elementar pur se obține prin reducerea unei halogenuri de siliciu (fluorură sau clorură) cu hidrogen, la temperatură ridicată:

$$SiCl_4 + 2\ H_2 \longrightarrow Si + 4\ HCl$$

Siliciul formează cristale lucioase, cenușii ca fierul și dure, dar casante, cu p.t. 1410°. Structura cristalului de siliciu este asemănătoare cu a diamantului (pag. 203). Fiecare atom de siliciu este înconjurat de alți patru, de care este legat tetraedric.

Conductibilitatea electrică a siliciului este foarte mică dar ea crește cu temperatura. Siliciul este un *semiconductor*. Prin acest termen se înțelege că transportul electricității are loc prin purtători de sarcină care apar în rețeaua cristalină în anumite condiții. În astfel de situații unii electroni se desprind din legăturile covalente dintre atomi și circulă liberi prin rețea, în același mod ca în metale.

Proprietatea aceasta de semiconductor a siliciului (și a altor cîtorva elemente, printre care este important germaniul) este folosită pentru construirea unor dispozitive *(diode* și *tranzistori)* care înlocuiesc lămpile de radio. Utilizarea acestor piese permite o reducere apreciabilă a dimensiunilor aparatelor electronice (radio, televizoare, mașini de calcul etc.) și realizarea unui consum foarte mic de energie electrică.

Pentru fabricarea dispozitivelor semiconductoare se utilizează ca materie primă un siliciu extrem de pur, din care impuritățile au fost îndepărtate, cu deosebită grijă, prin metode speciale.

Ca și diamantul, siliciul elementar nu se dizolvă în nici un dizolvant și posedă în general o reactivitate redusă față de oxigen. La temperatură ridicată, siliciul reacționează cu oxigenul (dînd SiO_2), cu halogenii și cu multe metale.

Siliciul nu poate forma duble legături, nici cu el însuși, nici cu alte elemente. El formează doar legături simple (legături covalente de doi electroni). Astfel se explică marile deosebiri dintre chimia carbonului și cea a siliciului.

Halogenurile și hidrurile siliciului. *Tetrafluorura de siliciu*, SiF_4, se obține prin încălzirea unui amestec de pulbere de bioxid de siliciu (cuarț,

nisip foarte curat) cu fluorură de calciu şi acid sulfuric. Din aceşti doi compuşi din urmă se formează acid fluorhidric care reacţionează cu bioxidul de siliciu:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\ HF + CaSO_4$$

$$SiO_2 + 4\ HF \longrightarrow SiF_4 + 2\ H_2O$$

Tetrafluorura de siliciu este un gaz incolor, ce reacţionează uşor cu apa dînd *acidul fluorosilicic* şi *acidul silicic:*

$$\underset{\text{Tetrafluorură de siliciu}}{3\ SiF_4} + 4\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid fluorosilicic}}{2\ H_2[SiF_6]} + \underset{\text{Acid silicic}}{Si(OH)_4}$$

Tetraclorura de siliciu, $SiCl_4$, se obţine prin trecerea clorului peste un amestec de nisip de cuarţ şi cărbune. Se produce simultan o reducere a bioxidului de siliciu şi o combinare a siliciului format cu clorul:

$$SiO_2 + 2\ C + 2\ Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + 2\ CO$$

Tetraclorura de siliciu este un lichid cu p.f. 57°. Cu apa, tetraclorura de siliciu reacţionează energic dînd acid silicic şi acid clorhidric:

$$SiCl_4 + 4\ H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\ HCl$$

Tetraclorura de siliciu se deosebeşte astfel mult de tetraclorura de carbon care, după cum am văzut mai înainte, nu reacţionează deloc cu apa.

Silani, hidruri de siliciu, se obţin prin tratarea siliciurii de magneziu cu acid clorhidric diluat:

$$Mg_2Si + 4\ HCl \longrightarrow 2\ MgCl_2 + SiH_4$$

şi prin alte metode.

În afară de *silan*, SiH_4, în această reacţie se formează şi *disilan*, Si_2H_6, *trisilan*, Si_3H_8 şi cantităţi mai mici de silani superiori.

Deşi atît de asemănători, prin formulele lor, cu hidrocarburile simple, silanii se deosebesc mult de acestea prin proprietăţile lor. Ei reacţionează energic cu apa, în prezenţa catalitică a bazelor, dînd acid silicic şi hidrogen:

$$SiH_4 + 4\ H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\ H_2$$

$$Si_2H_6 + 8\ H_2O \longrightarrow 2\ Si(OH)_4 + 7\ H_2$$

După cum se vede, legăturile Si—H şi Si—Si suferă uşor hidroliză, spre deosebire de legăturile C—H şi C—C.

Bioxidul de siliciu, SiO_2 și silicații. Bioxidul de siliciu (silicea) este mult răspîndit în natură, atît liber cît și inclus în multe roci. Forma cristalină cea mai comună (prisme cu baza hexagonală) este *cuarțul*.

Fig. 68. Cristale de cuarț.

Cuarțul este o componentă a unor roci primare (adică provenite din materia inițială, topită a scoarței pămîntului, prin solidificare). Asemenea roci primare sînt: *gneisul*, *micașisturile* și *granitul*. Unele roci sedimentare (provenite din rocile primare, erodate sub acțiunea agenților atmosferici, în special a apei), *cuarțitele* și *nisipul de cuarț*, sînt compuse din bioxid de siliciu mai mult sau mai puțin pur.

Deși formulele bioxidului de siliciu și bioxidului de carbon sînt aparent foarte asemănătoare, structurile acestor două substanțe sînt mult deosebite. În consecință și proprietățile lor sînt foarte diferite.

În cristalele de cuarț, fiecare atom de siliciu este legat covalent (printr-o legătură de doi electroni) de patru atomi de oxigen, orînduiți tetraedric în jurul său la distanțe egale. Fiecare atom de oxigen, la rîndul său, este legat covalent de alt atom de siliciu (fig. 69). Întregul cristal este astfel compus din atomi legați covalent. De aici rezultă că în loc de formula brută SiO_2, ar fi mai corect să se scrie formula $(SiO_2)_n$, în care n este un număr foarte mare. Bioxidul de siliciu este deci un compus cu molecule uriașe (compus macromolecular).

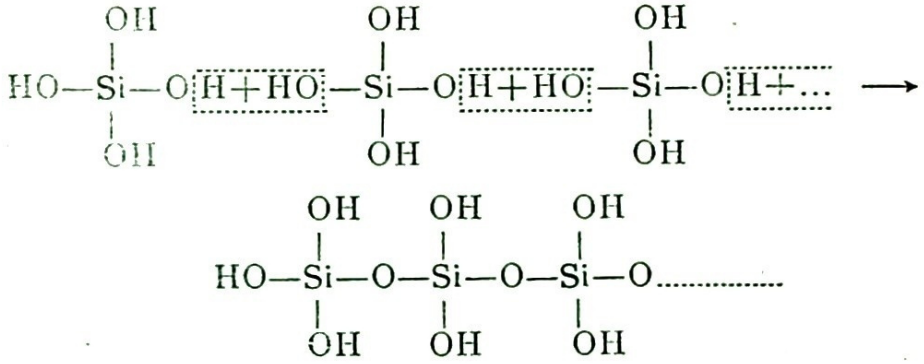
Structura cristalină covalentă a bioxidului de siliciu explică punctul de topire foarte ridicat (circa 1650°). Prin răcirea cuarțului topit se obține un material amorf, numit sticlă de cuarț (nume nu tocmai potrivit fiindcă acestui material îi lipsește tocmai structura cristalină caracteristică a cuarțului). Bioxidul de siliciu topit se poate prelucra (sufla) întocmai ca sticla obișnuită. Din sticlă de cuarț se fac vase de laborator, remarcabile prin rezistența lor față de agenții chimici (în special de acizi), față de variațiile de temperatură (coeficientul de dilatație fiind mai mic decît acela al sticlei) și transparente față de lumina ultravioletă (pe care sticla o absoarbe).

Fig. 69. Structura cuarțului proiectată într-un plan. Punctele negre reprezintă atomi Si, iar cercurile albe, atomi O. În figură sînt desenate numai trei planuri de atomi O, cei desenați cu contururi mai groase fiind situați mai sus.

Acidul silicic, $Si(OH)_4$, se obține prin hidroliza tetraclorurii de siliciu sau a silanului, așa cum am văzut mai înainte, sau prin acidularea unei soluții de silicat de sodiu.

Structura acidului silicic este mult deosebită de a acidului carbonic (ca de altfel şi compoziţia chimică) datorită faptului că siliciul, spre deosebire de carbon, nu formează duble legături cu oxigenul (şi nici cu alte elemente).

Acidul silicic nu poate fi izolat în stare pură. Se pot obţine, prin metodele indicate mai sus, soluţii diluate de $Si(OH)_4$ în apă. După cîtva timp, moleculele de acid silicic reacţionează între ele, dînd molecule din ce în ce mai mari de acizi polisilicici.



Pînă la o anumită dimensiune moleculele acestea mari rămîn în soluţie. Soluţiile lor au însă anumite proprietăţi caracteristice (în special compusul dizolvat nu difuzează prin membrane animale). Soluţiile de acest fel se numesc *soluţii coloide* sau soluri. Cum procesul de împreunare a moleculelor de acid silicic continuă fără întrerupere, în momentul cînd dimensiunile particulelor depăşesc o anumită limită solul coagulează; se precipită un *gel* de bioxid de siliciu (o stare asemănătoare cu gelatina). Acesta este compus din molecule de tipul reprezentat mai sus, dar nu numai liniare ci şi ramificate. Încălzirea acestui gel la 300—400° conduce la bioxid de siliciu, prin eliminarea completă a apei.

Sărurile acidului silicic, *silicaţii*, sînt insolubile în apă, cu excepţia celor ale metalelor alcaline. *Silicatul de sodiu*, numit şi „sticlă solubilă", hidrolizează în soluţie, dînd hidroxid de sodiu. Soluţia de silicat de sodiu este folosită ca adaos pentru săpun şi pentru fabricarea de cleiuri şi chituri.

EXPERIENŢE. *a.* O soluţie concentrată de silicat de sodiu se tratează cu acid clorhidric concentrat. Fiecare picătură de acid produce un precipitat gelatinos. Amestecînd se formează o masă gelatinoasă rigidă ce nu mai curge.

b. Gelul de bioxid de siliciu se filtrează, la început printr-o pînză, apoi prin hîrtie, folosind trompa de vid şi se spală la sfîrşit cu apă multă. O porţiune se calcinează într-un creuzet obţinîndu-se SiO_2, insolubil în apă.

Silicaţii naturali. Scoarţa pămîntului este compusă în marea ei majoritate din silicaţi (peste 80%) şi din silice (circa 15%). Restul mineralelor nu trec de 3%. Analiza arată că, în afară de siliciu şi oxigen, elementul cel mai frecvent din silicaţi este aluminiul. După aceasta urmează Mg, Fe, Ca, Na şi K. În diferiţi silicaţi au fost găsite multe alte elemente, dar în cantităţi mai mici.

Formulele brute ale silicaților, așa cum ele rezultă de la prima vedere, sînt complicate și nu dau indicații ușor de interpretat despre compoziția acestor minerale. Structura silicaților este însă în prezent complet cunoscută.

S-a constatat astfel că majoritatea silicaților sînt sărurile unor anioni macromoleculari compuși din resturi SiO_4, avînd formulele cele mai variate și uneori foarte complicate, cationii respectivi fiind Mg^{2+}, Fe^{2+}, Na^+ etc. Cationii cu volum egal se pot înlocui unii prin alții, în proporții variabile și întîmplătoare (*substituție izomorfă*). De asemenea unii dintre atomii Si din macroanioni pot fi înlocuiți cu atomi Al, care au aproximativ același volum.

Printre nenumărații silicați naturali vom menționa *smaraldul*, silicații din *grupa hornblendelor*, *azbestul* (un silicat fibros), *mica* (un silicat stratificat, lucios, argintiu) și silicații din pămînturi, printre care cei mai importanți sînt *caolinita*, *bentonitele* și *montmorilonita*.

Schimbători de ioni. Unii silicați au proprietatea, atunci cînd vin în contact cu soluția unui electrolit, de a absorbi cationul acestuia, cedînd soluției o cantitate echivalentă din alt cation. Acești silicați sînt numiți *schimbători de ioni*.

Pentru scopuri industriale, se fabrică prin topirea cuarțului cu caolin (v. mai departe) și Na_2CO_3, aluminosilicați sintetici, numiți *permutite*. Aceștia se folosesc pentru multe scopuri, între altele pentru purificarea apei de alimentare a cazanelor de aburi. Trecînd apa printr-un filtru de permutită, acesta reține ionii Ca^{2+} și Mg^{2+}, cedînd ioni Na^+. După epuizare, permutita este regenerată cu o soluție de NaCl, care înlocuiește ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} absorbiți de macroanion, prin ioni Na^+.

Alți schimbători de ioni înlocuiesc ionii Na^+ cu ioni de hidrogen H^+ și invers. Se cunosc și schimbători de ioni în care macroanionul este o substanță organică. Pe de altă parte există și schimbători de anioni, care conțin un macrocation.

Tehnologia silicaților. Importante industrii se bazează pe prelucrarea silicaților.

1. *Ceramica.* Materia primă pentru fabricarea materialelor ceramice (cărămizi, oale, obiecte menajere etc.) este *argila*, un material amorf, provenit din silicații primari ai scoarței pămîntului degradați sub influența agenților atmosferici, în special a apei. O dată cu distrugerea rețelei cristaline a acestor silicați, sînt îndepărtați ionii solubili (Na, K, Mg, Ca) și rămîne un silicat de aluminiu, insolubil, amorf, colorat galben sau roșu datorită unui conținut în oxizi ai fierului. *Caolinul* se formează în mod similar prin degradarea silicaților naturali numiți feldspați. Caolinul nu conține decît puțin fier.

Argila ceramică, frămîntată cu apă, dă naștere unei mase vîscoase, plastice, căreia i se poate da o formă, pe care o păstrează după uscare și încălzire („ardere") în cuptoare speciale, la circa 900°. Materialele ceramice obișnuite sînt poroase și permeabile pentru apă (cărămizi, oale, teracote, vase de lut obișnuite); altele, arse la temperatură mai ridicată, sînt mai compacte și impermeabile (obiecte sanitare, faianță). *Porțelanul*, cel mai fin dintre materialele din această categorie, se obține dintr-un amestec de caolin (50%) cu cuarț (25%) și feldspat (25%). Porțelanul este translucid și are o spărtură sticloasă. Temperatura de ardere a porțelanului atinge 1400°.

Obiectele de porțelan se acoperă de obicei cu o *glazură*. Glazura se obține din caolin, oxid de plumb, borax și alte minerale, în parte colorate, măcinate fin și suspendate în apă. Obiectele se acoperă, prin înmuiere, cu un strat subțire din această masă și apoi se ard. Glazura este o sticlă mai ușor fuzibilă decît obiectul ceramic pe care îl acoperă.

Fabrici mari de obiecte ceramice se găsesc la Sighișoara, și la București.

2. *Sticla*. Unii silicați au proprietatea de a nu cristaliza la răcire, ci a da un material amorf, numit sticlă, care se înmoaie înainte de a se topi

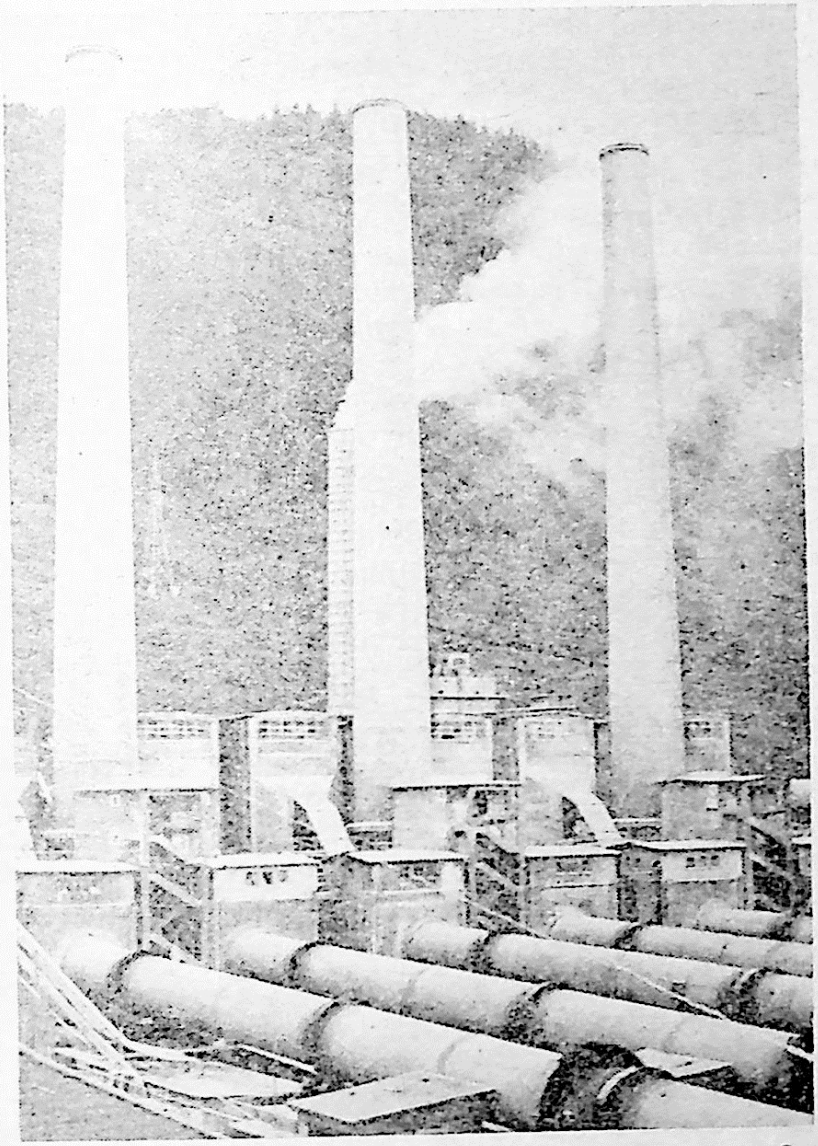


Fig. 70. Vedere parțială a fabricii de ciment din Bicaz. În partea de jos a fotografiei pot fi observate cuptoarele rotative

(devine plastic) și poate fi astfel prelucrat prin suflare sau turnare, dîndu-i-se cele mai variate forme.

Sticla comună pentru geamuri și butelii este un silicat dublu de sodiu și calciu. Sticla se obține topind împreună nisip curat cu piatră de var și carbonat sau sulfat de sodiu. Topirea se face în cuptoare speciale, căptușite cu cărămizi rezistente la temperaturi ridicate (șamotă) și încălzite cu gaz. Sticla ordinară este colorată verde, din cauza silicaților feroși pe care îi conține.

Structura sticlei seamănă cu a silicaților naturali prin aceea că este compusă din macroanioni asemănători cu ai acestora, dar orientați în mod întîmplător și neregulat. Calitățile sticlei variază în mod considerabil cu modificarea compoziției. Sticlele folosite în laborator sînt de obicei mai bogate în SiO_2 decît sticla obișnuită, conțin mai mulți ioni K^+ decît aceasta și conțin de multe ori bor în macroanion. Pentru diferite aparate optice se fabrică sticle speciale conținînd B, P, Pb, Ba, Sb, Zn și alte elemente.

La noi în țară se fabrică sticlă la Turda, Mediaș, Scăeni (lîngă Ploiești).

3. *Cimentul* este un material care, amestecat cu nisip și cu apă, formează un material extrem de dur și rezistent (beton). Cimentul se deosebește prin aceasta de varul stins (hidroxidul de calciu, $Ca(OH)_2$, care se întărește numai prin reacția cu bioxidul de carbon din atmosferă, cu care formează carbonat de calciu, $CaCO_3$.

Cimentul se obține prin calcinarea unui amestec de piatră de var și argilă, în proporțiile cuvenite pentru a obține compoziția finală dorită. Componentele cimentului, bine amestecate și măcinate fin, se ard în cuptoare tubulare rotative, continue, de mai multe zeci de metri lungime, încălzite în interior cu o flacără de gaz sau de păcură, la circa 1400°. Materialul obținut, care în urma unui început de topire se prezintă sub formă de granule de 2—3 cm diametru (klinker), se macină apoi foarte fin. Această operație finală este importantă pentru obținerea unui ciment de calitate bună.

Ciment se fabrică la București, Medgidia, Cernavodă, Turda, Bicaz, Bîrsești (lîngă Tg.-Jiu) și în alte locuri.

EXERCIȚII

1. Să se arate, fără să se calculeze, care dintre următoarele minerale are cel mai mare conținut de carbon: marmura, magnezita, dolomita, siderоza.

2. Diamantul și grafitul sînt substanțe cristaline constituite din atomi ai aceluiași element: carbonul. Cum s-ar putea dovedi că în rețeaua diamantului atomii sînt așezați mai compact decît în rețeaua grafitului, folosind: *a.* o metodă chimică și *b.* o metodă fizică?

3. Un diamant celebru, numit Regentul (aflat în posesia statului francez), are 136 de carate. Cîți moli de carbon se găsesc în acest diamant?

4. Ce volum de gaz metan (măsurat în condiții normale) trebuie ars pentru a obține aceeași cantitate de bioxid de carbon ca la arderea unui kilogram de antracit?

5. Se arde un amestec de gaze conținînd CO, CO_2, H_2 și N_2. Ce substanțe se vor găsi în gazele rezultate prin ardere?

6. Un stingător de incendiu cu bioxid de carbon, avînd o capacitate de 6 litri, conține 8 kg CO_2. Ce volum de gaz poate furniza stingătorul dacă robinetul este deschis la 27° și 1 atm?

(*Indicație:* se scade volumul neutilizabil de CO_2 care rămîne în stingător.)

7. S-ar putea folosi azot, în loc de bioxid de carbon, în stingătoarele de incendiu? Justificați răspunsul.

8. Se adaugă puțin carbonat de calciu și puțin bicarbonat de sodiu într-un exces de soluție de acid clorhidric. *a.* Să se scrie ecuațiile reacțiilor chimice ce au loc. *b.* Ce substanțe rămîn după evaporarea completă a soluției?

9. Comparați structura și proprietățile bioxidului de carbon și acidului carbonic, cu cele ale bioxidului de siliciu și acidului silicic.

CAPITOLUL XVIII

BORUL

Dintre elementele din grupa a III-a a sistemului periodic, doar borul este nemetal. Ca și celelalte nemetale din perioada a 2-a (carbon, azot, oxigen, fluor), borul prezintă o tendință pronunțată de a forma legături covalente. Atomul liber de bor are trei electroni pe ultimul înveliș și deci poate forma trei covalențe.

Stare naturală. În natură borul nu apare liber, ci numai combinat. *Acidul boric*, H_3BO_3, și diverse săruri cum ar fi *boraxul*, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\ H_2O$, apar sub formă de zăcăminte în pământ sau se găsesc dizolvate în apele unor lacuri. Și apa de mare conține bor, sub formă de săruri. În scoarța pământului borul însoțește unii silicați, însă sub această formă el nu este exploatabil.

Obținere. Borul liber se prepară prin reducerea *oxidului de bor*, la temperatura ridicată, cu unele metale reactive:

$$\underset{\text{Oxid de bor}}{B_2O_3} + 6\ Na \longrightarrow 2\ B + 3\ \underset{\text{Oxid de sodiu}}{Na_2O}$$

Obținerea borului pur este dificilă din cauza tendinței acestui element de a se combina, la temperaturi ridicate, cu materialele cu care se găsește în contact.

Proprietăți. Borul pur se prezintă sub formă de cristale opace, de culoare cenușie-neagră, cu aspect metalic. Duritatea acestor cristale este foarte mare.

Borul este foarte puțin reactiv. El se combină cu oxigenul doar la temperatură înaltă:

$$4\ B + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ B_2O_3$$

La cald reacționează cu halogenii, de exemplu cu clorul cu care dă clorura de bor:

$$2\ B + 3\ Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Clorură de bor}}{2\ BCl_3}$$

Tot la temperatură ridicată se combină şi cu azotul, dînd *nitrura de bor*, o substanţă solidă, foarte rezistentă la temperaturi înalte:

$$2\,B + N_2 \longrightarrow \underset{\text{Nitrură de bor}}{2\,BN}$$

Hidruri de bor (borani). Hidrura de bor simplă, BH_3, nu există, dar se cunosc polimeri (cu structuri complicate). Cel mai simplu este *diboranul*, B_2H_6. Diboranul este un gaz, ceilalţi borani sînt lichizi. Boranii au un miros caracteristic. Ei produc, la inspirare, dureri de cap şi greaţă.

Boranii sînt compuşi nestabili şi reactivi. Ei ard cu mare degajare de căldură. Unii dintre ei se aprind spontan în amestec cu oxigenul.

Boranii se descompun cu apa şi cu hidroxizii alcalini, dînd hidrogen şi acid boric (respectiv săruri ale lui):

$$\underset{\text{Diboran}}{B_2H_6} + 6\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid boric}}{2\,H_3BO_3} + 6\,H_2$$

Compuşi oxigenaţi ai borului. *Oxidul de bor*, B_2O_3, o substanţă cu aspect de sticlă, se obţine prin calcinarea acidului boric. Cu apa, oxidul de bor reacţionează cu degajare mare de căldură, dînd acid boric:

$$\underset{\text{Oxid de bor}}{B_2O_3} + 3\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Acid boric}}{2\,H_3BO_3}$$

Oxidul de bor este deci anhidrida acidului boric.

Prin topirea oxidului de bor cu cărbune, în cuptor electric, se obţine *carbura de bor*, B_4C. Cristalele de carbură de bor au o duritate foarte mare, asemănătoare cu cea a diamantului.

Acidul boric, H_3BO_3, este o substanţă albă, cristalină, solubilă în apă (puţin la rece şi mult la cald). El are proprietatea de a se volatiliza împreună cu vaporii de apă, cînd se distilă soluţia sa apoasă.

Acidul boric este un acid foarte slab, mai slab decît acidul carbonic şi hidrogenul sulfurat.

Dintre sărurile acidului boric *(boraţi)*, doar cele alcaline sînt solubile în apă.

Tetraboratul de sodiu (boraxul), $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$, se obţine prin topirea acidului boric cu carbonat de sodiu. Formează cristale mari, incolore, transparente, solubile în apă uşor la cald şi greu la rece. Soluţia de borax este puternic alcalină, din cauza hidrolizei.

Întrebuinţări ale borului şi ale compuşilor lui. Borul elementar este folosit în metalurgie ca aditiv pentru oţel, căruia îi măreşte duritatea. Cantităţi mici de bor se adaugă siliciului şi germaniului folosiţi pentru fabricarea de semiconductori.

Nitrura de bor este utilizată pentru confecționarea unor creuzete rezistente la temperaturi foarte înalte și pentru căptușirea camerelor de ardere ale unor motoare cu reacție.

Boranii, care degajă multă căldură la ardere, sînt folosiți drept combustibili pentru motoare cu reacție.

Carbura de bor, a cărei duritate rivalizează cu cea a diamantului, servește ca abraziv, de exemplu pentru confecționarea de pietre de polizor.

Acidul boric este folosit în industria alimentară ca agent de conservare și în industria electrotehnică, împreună cu boratul de amoniu, pentru încărcarea condensatorilor electrolitici. Acidul boric este utilizat de asemenea în farmacie.

Boraxul are multiple întrebuințări industriale, de exemplu pentru fabricarea unor sticle speciale și a unor emailuri, ca pulbere de sudură (dizolvă oxizii metalici), pentru ignifugarea și apretarea unor țesături. În cosmetică este utilizat pentru prepararea unor pudre, alifii și săpunuri.

EXERCIȚII

1. La fabricarea carburii de bor din oxid de bor și cărbune se formează, pe lîngă produsul dorit, și oxid de carbon. Scrieți ecuația reacției chimice.

2. Calculați densitatea diboranului, în grame la litru, în condiții normale.

3. La încălzire peste 350°, boraxul pierde apa de cristalizare (se deshidratează). Care este scăderea procentuală de greutate la deshidratarea boraxului?

(*Indicație:* se raportează masa apei pierdute la masa substanței inițiale.)

CAPITOLUL XIX

CARACTERIZAREA GENERALĂ A METALELOR

Locul metalelor în sistemul periodic. Elementele chimice pot fi clasificate în două mari grupe: metale și nemetale. Metalele sînt elemente electropozitive. Ele au tendința de a forma ioni pozitivi, prin pierdere de electroni. Nemetalele sînt elemente electronegative. Ele tind să accepte electroni, dînd ioni negativi.

În grupele sistemului periodic (vezi tabelul de la sfîrșitul cărții) caracterul electropozitiv crește de sus în jos, iar în perioade, de la dreapta spre stînga. Elementele cu caracterul metalic cel mai pronunțat se găsesc deci în colțul din stînga jos al tabelului, iar cele mai electronegative, în dreapta sus.

În tabelul de la sfîrșitul cărții, metalele sînt despărțite de nemetale printr-o linie groasă. Elementele situate în stînga acestei linii, inclusiv elementele tranziționale și cele din clasele lantanidelor și actinidelor, sînt metale; cele din dreapta sînt în general considerate ca nemetale. În realitate, trecerea dintre metale și nemetale nu este însă atît de bruscă, ci progresivă. Elementele vecine cu linia despărțitoare, ca germaniul, staniul, arsenul, stibiul, telurul se aseamănă cu metalele prin unele dintre proprietățile lor, însă și cu nemetalele prin altele.

Proprietăți fizice ale metalelor. Metalele au unele proprietăți fizice comune, caracteristice, care le deosebesc fundamental atît de nemetale cît și de combinațiile chimice. Metalele sînt *opace*, adică opresc trecerea luminii. Ele au un luciu caracteristic — *luciu metalic*, deoarece reflectă toată lumina care ajunge pe suprafața lor. Luciul acesta se observă cel mai bine dacă metalul este proaspăt tăiat sau lustruit.

Metalele se deformează în mod caracteristic sub acțiunea forțelor mecanice. Presate între doi cilindri (laminate) sau lovite cu ciocanul, metalele își schimbă forma fără să se sfărîme, adică sînt *maleabile*. Datorită acestei proprietăți, ele se pot trage în foi, uneori foarte subțiri, sau se pot modela prin presare sau ciocănire (forjare). Plumbul de exemplu este maleabil și poate fi deformat chiar fără efort mare și chiar la temperatura camerei. Unele metale sînt moi (de ex. sodiu), altele sînt dure (cromul, wolframul). O bucată de sulf (nemetal) sau un cristal de clorură de sodiu (o combinație ionică) se sfărîmă însă cînd sînt presate sau lovite.

O altă proprietate mecanică a metalelor, înrudită cu malcabilitatea, este ductilitatea. Metalele pot fi trase în fire, adică sînt *ductile*. Sîrma se fabrică trăgînd o bucată de metal printr-un orificiu practicat într-un metal dur (o filieră). Din anumite metale foarte ductile, cum sînt aurul și argintul, se pot obține fire subțiri ca firul de păianjen.

Alte proprietăți specifice ale metalelor sînt *conductibilitatea electrica* și *conductibilitatea termică*. În comparație cu alte substanțe, metalele conduc bine curentul electric și căldura. Metalele bune conducătoare de electricitate, ca argintul, cuprul, aurul, sînt și bune conducătoare de căldură.

Conductibilitatea electrică a metalelor crește atunci cînd temperatura scade. La temperaturi foarte apropiate de zero absolut, unele metale nu mai opun deloc rezistență trecerii curentului electric (fenomenul acesta este numit *supraconductibilitate*).

Metalele au proprietatea de a forma între ele soluții solide, numite *aliaje*. Uneori, aliajele au caracteristicile unor adevărate combinații chimice. Asupra aliajelor vom reveni mai tîrziu, în cursul acestui capitol.

Metalele păstrează unele din proprietățile lor și în stare lichidă (cînd sînt topite). În stare lichidă, metalele sînt opace, au luciu caracteristic, conduc bine căldura și electricitatea. (Un exemplu este mercurul sau sodiul topit). Proprietățile metalice dispar însă la vaporizare. Vaporii metalelor se comportă la fel ca gazele obișnuite, cu care de altfel se și pot amesteca (de ex. vaporii de mercur cu aerul).

Legătura metalică. După cum s-a arătat mai înainte, proprietățile fizice specifice metalelor sînt legate de starea de agregare solidă și, într-o măsură mai mică, de cea lichidă. Să vedem acum care sînt forțele care leagă atomii în solidele și lichidele metalice, și cum se explică proprietățile caracteristice ale acestora.

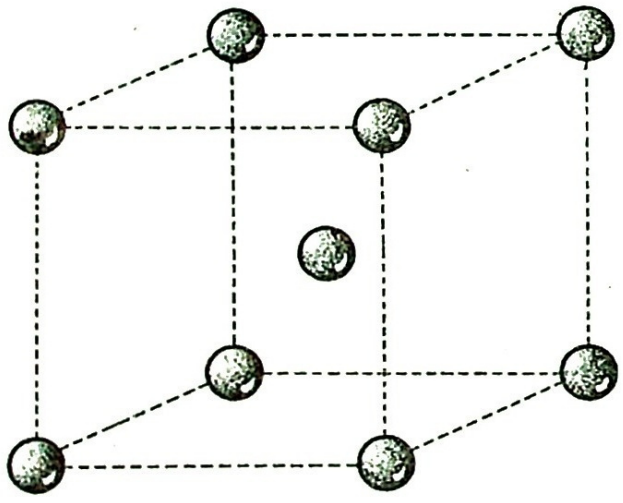


Fig. 71. Orînduirea atomilor în cristalul de litiu.

Metalele sînt substanțe cristaline, adică substanțe în care atomii sînt așezați în mod ordonat, la anumite distanțe unii de alții, formînd rețele spațiale. De exemplu, litiul, un metal din grupa I a sistemului periodic, are atomii orînduiți în modul arătat în figura 71.

Formal, un atom oarecare de litiu poate fi încadrat într-un cub (ale cărui muchii imaginare sînt trasate în desen cu linie punctată), fiecare colț al cubului fiind ocupat de cîte un atom similar. Atomul de litiu din centrul cubului este astfel înconjurat de alți opt atomi, așezați la distanțe egale.

Litiul are numărul de ordine $Z = 3$, adică are trei protoni în nucleu și trei electroni în jurul acestuia. Doi electroni formează un înveliș interior complet (1 *s*), iar al treilea se găsește pe stratul 2, într-un orbital 2 *s*. Electronul exterior este electronul de valență, folosit pentru formarea de legături chimice. Avînd un singur electron pe stratul 2, atomul de litiu are deci un orbital 2 *s* parțial ocupat și trei orbitali 2 *p* neocupați.

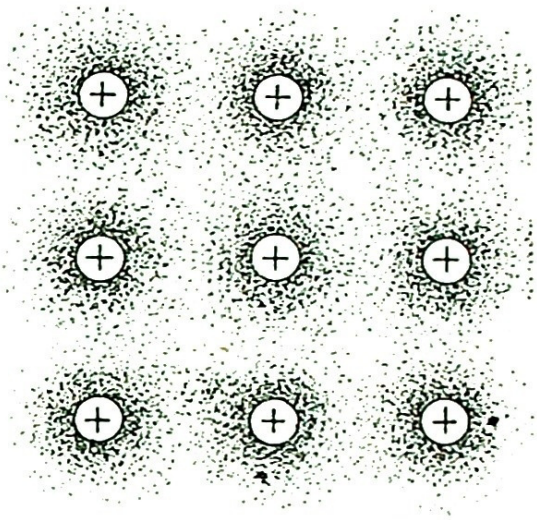


Fig. 72. Reprezentarea unui plan de atomi dintr-un cristal de metal

Atomii din metalele solide, cristalizate, cum este litiul, nu se pot lega prin covalențe obișnuite de atomii vecini cu ei în rețeaua cristalină. Atomii metalelor nu posedă un număr suficient de electroni în stratul exterior (stratul de valență) pentru a forma asemenea legături. Nici legături ionice nu sînt posibile, căci atomii metalelor pot pierde electroni (după cum s-a mai spus), formînd ioni pozitivi, dar nu pot accepta electroni spre a forma ioni negativi. Din cauza aceasta se stabilesc între atomii metalelor legături de un tip special, diferite de covalențe și de legăturile ionice.

În metale, electronii de valență sînt puși în comun. Ei nu sînt concentrați în anumite regiuni dintre atomi, ca în cazul legăturii covalente, ci sînt răspîndiți aproximativ uniform între atomi. Un electron nu aparține deci unui anumit atom, ci ansamblului rețelei, bucurîndu-se totodată de o mare mobilitate. Legătura de acest tip este numită *legătură metalică*. Un cristal de metal poate fi comparat cu o rețea de ioni pozitivi plutind într-o atmosferă de electroni (sau de „gaz" de electroni) mobili (vezi fig. 72).

Mobilitatea aceasta a electronilor explică ușurința cu care metalele conduc căldura și curentul electric.

Atunci cînd se aplică o diferență de potențial electric la capetele unui conductor electric metalic, electronii mobili ai metalului se deplasează tinzînd să compenseze această diferență de potențial. Dacă sursa de potențial electric furnizează în continuare electroni, în interiorul conductorului se stabilește un curent de electroni; se spune în acest caz că prin metal *circulă curent electric*.

Electronii care leagă atomii metalului în cristal nefiind localizați în anumite poziții fixe, ci fiind mobili, legătura metalică nu este orientată în anumite direcții ale spațiului, cum este legătura covalentă. Datorită acestui fapt atomii metalului, sau mai corect plane de atomi din cristalul metalului, pot aluneca unii față de alții, fără ca legătura (metalică) dintre ei să se slăbească. Aceasta explică malcabilitatea și ductilitatea metalelor, despre care s-a vorbit mai sus.

Structura policristalină a metalelor. La temperatura de solidificare a unui metal topit, cristalizarea începe din mai multe puncte (centre de cristalizare) în același timp. Pornind din aceste puncte, cristalele cresc în toate direcțiile, pînă ce suprafețele lor vin în contact cu cele ale cristalelor vecine. Din cauza aceasta, cristalele, de obicei de dimensiuni microscopice, au forme neregulate; ele sînt numite *cristalite*. Metalele sînt, aproape întotdeauna, conglomerate de asemenea cristalite, orientate la întîmplare, în toate direcțiile posibile.

Cristalitele se recunosc prin atacarea cu un reactiv lichid (de exemplu un acid) a suprafeței bine lustruite a metalului. Cristalitele de la suprafață, cu orientări diferite, sînt dizolvate cu viteze inegale, și apar ca un mozaic vizibil la microscop. În modul acesta se determină forma, orientarea și dimensiunile cristalitelor care compun metalul, adică ceea ce se numește *structura policristalină* a metalului.

Cele mai multe metale nu pot cristaliza sub formă de monocristale decît în condiții speciale, de pildă prin răcire lentă în tuburi capilare. Firele de wolfram, utilizate la fabricarea filamentelor becurilor electrice, sînt monocristale foarte lungi.

În practică, se pot modifica unele proprietăți, în special mecanice, ale metalelor, supunîndu-le unor tratamente mecanice și termice cum sînt forjarea, presarea, laminarea, călirea, recoacerea. Prin aceste operații se modifică în mod controlat structura policristalină a metalului, obținîndu-se cristalite de mărimea și orientarea cea mai potrivită.

Aliaje. Dacă se toarnă topitura unui metal peste topitura altui metal, nu întotdeauna se obține un amestec omogen, adică o soluție. Aluminiul topit nu se amestecă de exemplu cu plumbul topit, și nici argintul cu ferul.

Există însă și metale care în stare topită se pot amesteca omogen, dînd soluții, de exemplu argintul cu aurul, stibiul cu plumbul. Unele amestecuri de metale topite rămîn omogene și după solidificare, dînd naștere unor *soluții solide*. Dacă de exemplu se răcește soluția de argint și aur se obține un solid cu aceeași compoziție în tot cuprinsul lui, adică o soluție solidă de argint și aur.

Alte metale formează între ele adevărate combinații, numite *combinații intermetalice*, avînd compoziție constantă. În aceste combinații intermetalice, metalele nu dezvoltă valențele lor normale, așa cum acestea sînt cunoscute din studiul combinațiilor chimice obișnuite.

Se numesc *aliaje* amestecurile (omogene sau neomogene) de metale, care au aspect compact și proprietăți metalice (luciu, malcabilitate, conducere bună a căldurii și electricității). Studiul aliajelor este de mare însemnătate, căci aliajele au aplicații deosebit de importante în tehnică. Multe metale nu se utilizează ca elemente pure, ci sub formă de aliaje. Cel mai cunoscut și important exemplu este ferul care numai în cazuri excepționale și pentru scopuri speciale se utilizează pur. Ferul obișnuit este un aliaj de Fe cu carbon. După proporția de carbon se disting mai multe varietăți tehnice: fonte și oțeluri.

Aliajele sînt mai dure în general și mai rezistente la solicitări mecanice decît metalele pure. Exemplul cel mai familiar îl constituie iarăși ferul pur și oțelul. Rezistența la rupere prin întindere a ferului poate fi mărită de 10 ori prin adăugarea de carbon (1%) și de nichel sau mangan (în proporții foarte reduse). Alama, un aliaj de cupru și zinc, este de circa două ori mai rezistentă decît cuprul și de patru ori mai rezistentă decît zincul.

Duritatea și rezistența aliajelor pot fi explicate în funcție de legăturile care se stabilesc între atomi. Așa cum am văzut mai înainte, legătura metalică nu are anumite direcții și din cauza aceasta atomii se pot deplasa în interiorul rețelei cristaline, atunci cînd se aplică o forță exterioară (metalele sînt maleabile). Atomii străini adăugați, în special de metaloizi sau de metale mai puțin electropozitive, formează legături rigide, de tip covalent. Prin aceasta, tendința de alunecare a planelor de atomi ai metalului, unele față de altele, este redusă ceea ce înseamnă o scădere a maleabilității și o creștere a durității.

Conductibilitatea electrică a metalelor depinde, după cum s-a mai spus, de ușurința cu care electronii liberi se pot deplasa printre ionii pozitivi din rețeaua metalică. Adăugarea de atomi străini are drept consecință o micșorare a conductibilității electrice, căci unii electroni își pierd mobilitatea localizîndu-se în legături rigide. O altă cauză este aceea că rețeaua de cationi prin care se mișcă electronii devine neuniformă, deoarece atomii străini dau cationi cu alte dimensiuni și alte cîmpuri electrice. Dacă se adaugă de pildă cuprului o proporție foarte mică, de 1% mangan, conductibilitatea lui electrică se micșorează de trei ori.

Puritatea este așadar o calitate esențială a unui conductor electric metalic. Conductorii electrici obișnuiți se confecționează din cupru foarte pur (cupru purificat prin electroliză). Mai ieftin și aproape la fel de buni sînt conductorii (sîrmele) de aluminiu. Uneori este nevoie de conductori electrici cu rezistență mare pentru a transforma energia electrică în energie calorică, de ex. la cuptoare electrice, reșouri, fiare de călcat etc. (Pierderea de energie, prin încălzirea conductorului, este proporțională cu rezistența lui electrică.) În acest scop se folosesc aliaje cum ar fi nichelina (20% Ni + 80% Cu) și constantanul (40% Ni + 60% Cu).

Proprietăți chimice ale metalelor. Metalele, elemente electropozitive, tind să cedeze electronii lor de valență altor atomi sau grupe de atomi, în cursul reacțiilor chimice:

$$\text{metal} \longrightarrow \text{ion pozitiv (cation)} + \text{electroni}$$

Metalele au așadar *caracter reducător*. După cum s-a mai spus, tendința aceasta de a ceda electroni crește spre colțul din stînga jos al sistemului periodic al elementelor.

1. Una din proprietățile chimice caracteristice ale metalelor este reacția cu elementele electronegative, adică cu elementele care acceptă electroni pentru a-și completa învelișul exterior.

a) Cu *halogenii*, metalele dau *halogenuri*, adică săruri ale hidracizilor halogenilor:

$$Mg + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2$$

Clorură de magneziu

$$Zn + I_2 \longrightarrow ZnI_2$$

Iodură de zinc

EXPERIENȚĂ. Se pun într-o eprubetă 1,5 g cristale de iod, iar peste acestea un strat de 0,5 g pulbere sau granule mici de zinc. Deasupra stratului de zinc se așază un alt cristal de iod. Se picură în eprubetă, cu ajutorul unei pipete, 1—2 picături de apă. După cîteva secunde amestecul începe să sfîrîie (se produce reacția de combinare).

b) În reacția dintre metale și *oxigen* se formează *oxizi:*

$$2\ Cu + O_2 \longrightarrow 2\ CuO$$

Oxid de cupru

Oxizii metalelor au *proprietăți bazice.* Unii dintre ei reacționează cu apa dînd hidroxizi:

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2$$

Oxid de calciu — Hidroxid de calciu

Oxizii metalelor reacționează cu acizii și cu anhidridele de acizi, dînd săruri:

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

Oxid de zinc — Sulfat de zinc

$$CaO + CO_2 \longrightarrow CaCO_3$$

Anhidridă carbonică — Carbonat de calciu

c) Metalele se combină cu *sulful* formînd *sulfuri*, adică săruri ale acidului sulfhidric, H_2S (numit și hidrogen sulfurat):

$$Zn + S \longrightarrow ZnS$$

Sulfură de zinc

d) Unele metale reacționează cu *azotul* dînd *azoturi (nitruri):*

$$3\ Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$$

Azoturi de magneziu

e) Metalele se pot combina și cu *hidrogenul*, dînd *hidruri:*

$$2\ Li + H_2 \longrightarrow 2\ LiH$$

Hidrură de litiu

Metalele din grupele I și II ale sistemului periodic (metalele alcaline și cele alcalino-pămîntoase) formează hidruri ionice, ce conțin *ionul hidrură*, $H:^-$, alături de cationii metalici respectivi. În această reacție, hidrogenul se comportă deci ca un element electronegativ, care acceptă electroni.

Hidrurile metalelor mai puțin electropozitive, din grupele III, IV, V și VI, sînt covalente.

Metalele tranziționale formează niște hidruri cu caracter metalic (luciu, conductibilitate electrică). Compoziția lor nu este constantă, ca la substanțele chimice obșnuite. În aceste hidruri atomii de hidrogen se găsesc intercalați între atomii din rețeaua cristalină a metalului.

2. Unele metale pot înlocui anumite elemente din *oxizi*, adică pot reduce acești compuși. Aluminiul și magneziul, care au o mare afinitate pentru oxigen, reduc mulți oxizi metalici:

$$8\ Al + 3\ \underset{\text{Oxid de mangan}}{Mn_3O_4} \longrightarrow 4\ \underset{\text{Oxid de aluminiu}}{Al_2O_3} + 9\ Mn$$

Așa cum vom vedea mai departe, această proprietate este utilizată pentru prepararea unor metale din oxizii lor.

3. Metalele pot reacționa și cu diferiți *acizi*. În această reacție se formează *hidrogen* și *săruri:*

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat feros}}{FeSO_4} + H_2$$

$$2\ Al + 6\ HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură de aluminiu}}{2\ AlCl_3} + 3\ H_2$$

EXPERIENȚĂ. Peste o bucată de tablă sau sîrmă de aluminiu, aflată într-o eprubetă, se toarnă acid clorhidric diluat. Se produce o degajare intensă de hidrogen. Dacă se apropie de gura eprubetei un chibrit aprins se aude o pocnitură, datorată exploziei amestecului de hidrogen și oxigen.

Față de metalele reactive, puternic electropozitive, și *apa* poate funcționa ca un acid. În acest caz se formează în reacție hidroxizi, alături de hidrogen:

$$2\ K + 2\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de potasiu}}{2\ KOH} + H_2$$

4. Unele metale, puține la număr, cum sînt beriliul, aluminiul, zincul, se dizolvă și în soluții de *hidroxizi alcalini*, degajînd *hidrogen* și formînd *săruri* în care metalul joacă rolul elementului electronegativ:

$$Al + NaOH + 3\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Aluminat de sodiu}}{Na^+[Al(OH)_4]^-} + 3/2\ H_2$$

EXPERIENȚĂ. Se repetă experiența de mai sus folosind, în loc de acid clorhidric, o soluție de hidroxid de sodiu.

5. Metalele mai electropozitive pot dezlocui pe cele mai puțin electropozitive din *săruri*:

$$Zn + \underset{\text{Sulfat de cupru}}{CuSO_4} \longrightarrow \underset{\text{Sulfat de zinc}}{ZnSO_4} + Cu$$

EXPERIENȚĂ. Se curăță bine cu șmirghel o bucată de tablă de zinc (luată, de pildă, de la o baterie electrică de buzunar uzată) și se introduce într-o soluție de sulfat de cupru. Zincul se acoperă imediat cu un strat de cupru fin divizat, închis la culoare.

Dacă se folosește zinc sub formă de pulbere sau granule, acestea se agită într-un pahar Erlenmeyer cu soluția de sulfat de cupru. Se formează o suspensie de pulbere de cupru brun-roșcată, care la ședere se depune.

În seria următoare, numită (pentru motive care se vor vedea mai departe) *seria potențialelor electrice*, fiecare metal dezlocuiește pe cele care îl urmează, din combinațiile lor, și este dezlocuit de cele care îl preced, din combinațiile sale.

Seria potențialelor electrice ale metalelor

K, Ca, Na, Mg, Al, Zn, Fe, Sn, Pb, H_2, Cu, Hg, Ag, Pt, Au

metale comune (electropozitive) — *metale nobile* (mai puțin electropozitive)

Metalele care sînt dezlocuite ușor din combinațiile lor se numesc *metale nobile*, cele care formează ușor săruri dezlocuind alte metale, poartă numele de *metale comune*.

Pile electrice. O pilă electrică este un aparat cu ajutorul căruia energia unei reacții chimice este transformată în energie electrică. Folosind o observație mai veche a lui Galvani (1789), Volta a construit cîțiva ani mai tîrziu primele pile electrice. Pînă la descoperirea inducției electrice, pilele electrice au fost singurele surse de curent electric.

Orice pilă se compune din doi *electrozi*, unul pozitiv, altul negativ, de obicei două metale, fiecare înconjurat de soluția unei sări a sa (un *electrolit*) conținînd cationii săi, fiește alături de niște anioni. Cei doi electrozi (poli) sînt în contact electric, în interiorul pilei, prin electroliții lor. Cînd cei doi electrozi sînt uniți, în exteriorul pilei, printr-un conductor metalic (de ex. o sîrmă de cupru sau de alt metal), prin acest conductor trece un curent electric, cu alte cuvinte se scurg electroni, și anume de la polul negativ la polul pozitiv al pilei. Electronii aceștia provin din reacția chimică din pilă.

Vom descrie, pentru înțelegerea fenomenului, *pila Daniell*. Aceasta se compune dintr-un electrod de zinc și unul de cupru, primul înmuiat într-o soluție de sulfat de zinc, cel de-al doilea într-o soluție de sulfat de cupru. Aparatul este despărțit în două compartimente, printr-un perete de material ceramic poros, numit *diafragmă*. Aceasta împiedică (mai mult sau mai puțin perfect) amestecarea soluțiilor, dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-} în cursul funcționării pilei (fig. 73).

Am văzut mai sus că dacă introducem o bucată de zinc metalic într-o soluție de sulfat de cupru, se dizolvă zinc și se depune pe el cupru. De

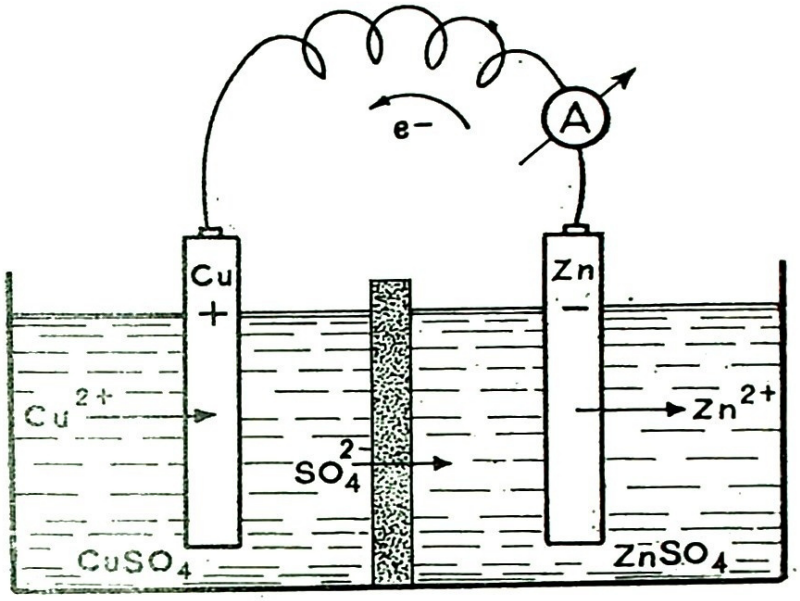


Fig. 73. Pila Daniell

fapt zincul trece în ioni de zinc, iar ionii de cupru în atomi neutri. Putem formula această reacție astfel:

$$Cu^{2+}\ SO_4^{2-} + Zn \longrightarrow Zn^{2+}\ SO_4^{2-} + Cu$$

Observăm că în această ecuație chimică ionul de sulfat, SO_4^{2-}, apare și în membrul stîng și în cel drept. De fapt ionul SO_4^{2-} nu ia efectiv parte la reacție și de aceea nu este necesar să-l mai scriem. Ecuația de mai sus poate fi deci redusă la următoarea expresie mai simplă:

$$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Examinînd această ecuație, constatăm, că zincul metalic a pierdut doi electroni cînd s-a transformat în ionul Zn^{2+}, iar ionul Cu^{2+} a acceptat doi electroni cînd s-a transformat în cupru metalic. De fapt s-au produs simultan două reacții, pe care le putem formula separat astfel (notînd cu e^- electronul):

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\ e^-$$

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$$

În pila Daniell, fiecare din aceste reacții se petrece la electrodul respectiv. În acest caz însă, electronii, în loc de a trece direct de la zinc la cupru, adică prin soluție (ca în reacția, discutată mai sus, de dezlocuire a cuprului din soluție, cu zinc metalic), trec prin circuitul metalic exterior al pilei. În modul acesta ia naștere curentul electric produs de pilă.

Datorită proceselor de transfer de electroni între electrozi și soluție, electrodul de zinc capătă un *potențial electric* negativ în raport cu electrodul

de cupru. Dacă intercalăm între electrozi un voltmetru, putem măsura diferența de potențial între aceștia, numită *forța electromotoare a pilei*, care este de aproximativ 1,1 volți. Dacă intercalăm un ampermetru în circuitul exterior, putem măsura și intensitatea curentului (în amperi) produs de pilă. Intensitatea depinde de suprafața electrozilor, apoi de concentrația ionilor din soluție și de volumul acesteia, adică de masa zincului ce se dizolvă și a cuprului ce se depune, în unitatea de timp.

Pentru a aprecia această „activitate electrică" a metalelor, se obișnuiește să se aleagă anumite condiții standard și un anumit electrod de referință (de comparație). Se pot măsura astfel potențialele electrice ale tuturor metalelor, în funcție de electrodul de referință. Dacă se înșiruie metalele în ordinea creșterii potențialelor lor electrice, se obține *seria potențialelor electrice ale metalelor* prezentată mai înainte (pag. 238).

În afară de pila Daniell, descrisă mai sus, există numeroase alte tipuri de pile electrice.

Pila Leclanché are polul negativ de zinc, iar polul pozitiv de cărbune. Electrolitul este clorura de amoniu. Pilele Leclanché se utilizează sub formă de așa-numite „pile uscate" (pentru lămpi electrice de buzunar, aparate de radio cu tranzistori etc.). În aceste pile soluția de clorură de amoniu este îmbibată într-un material poros.

Acumulatorul de plumb este o pilă electrică în care polul negativ este compus dintr-un grătar de plumb având ochiurile umplute cu plumb spongios, iar polul pozitiv dintr-un grătar similar cu ochiurile umplute cu bioxid de plumb, PbO_2. Electrolitul este acid sulfuric de 38% (densitatea = = 1,29 cînd pila este încărcată). În timpul funcționării pilei adică atunci cînd ea debitează curent electric, au loc următoarele reacții:

$$Pb + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 + 2\ e^- \text{ (la polul negativ)}$$

$$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2\ e^- \longrightarrow PbSO_4 + 2\ H_2O \text{ (la polul pozitiv)}$$

Reacția totală: $Pb + PbO_2 + 2\ H_2SO_4 \longrightarrow 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O$

Acumulatorul de plumb dezvoltă o forță electromotoare de 2 volți La ambii electrozi se formează sulfat de plumb insolubil, care rămîne aderent la grătarul de plumb.

Avantajul mare al acestui instrument este că reacția chimică ce are loc poate fi condusă și în sens invers (este o reacție chimică reversibilă). Dacă se aplică unui acumulator de plumb „descărcat", adică în care reactanții sînt consumați, o forță electromotoare exterioară mai mare decît 2 volți, reacțiile descrise mai sus au loc în sens invers și pila revine la starea inițială. În limbaj curent se spune că „acumulatorul se încarcă".

Utilizările acumulatorilor de plumb sînt nenumărate. Menționăm aici numai folosirea acumulatorilor la automobile.

Metode generale pentru obținerea metalelor. Cîteva metale se găsesc în stare liberă (necombinate), în natură. Printre acestea se numără mercurul,

argintul, platina. Marea majoritate a metalelor se găsesc însă în natură sub formă de combinații ca oxizi, halogenuri, sulfuri, sulfați, carbonați, silicați etc., în *minereuri*.

Știm că metodele generale pentru obținerea elementelor din combinațiile lor sînt: descompunerea termică, descompunerea fotochimică (adică prin lumină), electroliza și dezlocuirea unui element prin alt element (vezi pag. 90).

Descompunerea fotochimică nu este aplicată practic la obținerea metalelor, decît într-un singur caz, dar acesta foarte important, fotografia. Reacția de descompunere fotochimică a bromurii de argint stă la baza tehnicii fotografice. Celelalte trei metode, adică descompunerea termică, electroliza și dezlocuirea, sînt folosite, în diverse variante, pentru obținerea industrială și în laborator a metalelor.

Tehnica obținerii din minereuri a metalelor și aliajelor lor, sub formă de semifabricate (lingouri, laminate etc.), poartă numele de *metalurgie*.

1. *Metoda descompunerii termice.* Toate combinațiile chimice se descompun în elemente dacă sînt încălzite la o temperatură suficient de înaltă. Temperatura de descompunere a combinațiilor variază foarte mult cu natura lor. În general, compușii metalelor mai electropozitive se descompun la temperaturi mai înalte decît compușii metalelor mai puțin electropozitive. Metalele nobile se pot obține astfel, deosebit de ușor, la simpla încălzire a oxizilor sau sărurilor lor:

$$\underset{\text{Clorură aurică}}{2\ AuCl_3} \longrightarrow 2\ Au + 3\ Cl_2$$

Pentru metalele comune metoda aceasta nu prezintă interes practic.

2. *Metoda electrolitică.* În timpul unei electrolize, ionii pozitivi de metal (cationi) se deplasează spre electrodul negativ (catod). Aici ei primesc electroni, trecînd în atomi neutri care se depun ca metal, pe catod. Anionii din soluție se deplasează spre polul pozitiv (anod), unde cedează electroni.

Metalele foarte electropozitive cum sînt cele din grupele I, II și III ale sistemului periodic (de ex. Na, K și Al) se obțin prin electroliza unor combinații topite, de ex.:

$$Na^+Cl^- \xrightarrow{\text{electroliză}} Na + Cl\ (2\ Cl \longrightarrow Cl_2)$$

Metalele care nu reacționează cu apa se obțin prin electroliza sărurilor lor în soluție apoasă. Pe calea aceasta se pot obține metale ca de ex. Ag, Cu, Cr, Ni. Metoda aceasta servește de asemenea și pentru a acoperi metale comune, cu un strat protector, subțire, de metal nobil (galvanizare: nichelare, argintare, cromare etc.).

Cu ajutorul electrolizei se poate realiza și purificarea metalelor. Ca exemplu descriem purificarea (așa-numita rafinare) a cuprului. Anodul este compus dintr-o placă de cupru impur, iar catodul din plasă de sîrmă sub-

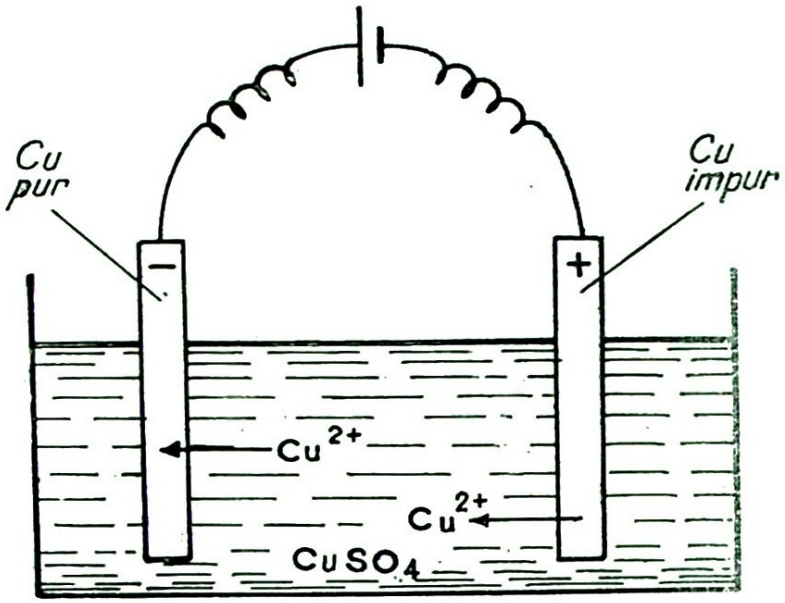


Fig. 74. Rafinarea electrolitică a cuprului.

ţire de cupru pur. Electrolitul este constituit dintr-o soluţie de sulfat de cupru. La anod, atomi de cupru cedează electroni transformîndu-se în ioni de cupru, Cu^{2+}, care trec în soluţie; la catod ioni de cupru acceptă electroni dînd atomi de cupru (cupru metalic) (fig. 74). Ionul SO_4^{2-} nu reacţionează la electrozi. La anod se petrece deci reacţia (e^- = un electron):

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-$$

La catod se petrece reacţia:

$$Cu^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cu$$

Impurităţile din cuprul de la anod trec sub formă de ioni în soluţie sau (dacă sînt metale nobile) se depun sub forma unui noroi, în baia de electroliză.

3. *Metoda dezlocuirii.* a) *Reducerea cu hidrogen.* Oxizii metalelor pot fi reduşi pînă la metal prin încălzire într-o atmosferă de hidrogen:

$$\underset{\substack{\text{Trioxid}\\\text{de wolfram}}}{WO_3} + 3\ H_2 \longrightarrow W + 3\ H_2O$$

Obţinute prin această metodă, unele metale apar într-o formă fin divizată, extrem de reactivă, şi se pot aprinde spontan la aer (sînt piroforice). Fierul şi nichelul, preparaţi pe această cale, se folosesc drept catalizatori în reacţii de mare însemnătate.

b) *Reducerea pe cale umedă.* Metalele cu electropozitivitate mai redusă, cum sînt cuprul, argintul, aurul, mercurul, se precipită din soluţiile apoase

ale sărurilor lor sub acțiunea multor agenți reducători ca hidrazina, hidroxilamina, formaldehida, glucoza, în soluție bazică. După condițiile în care se lucrează, metalul se poate obține fie în formă fin divizată, fie ca un strat subțire pe suprafața vasului. Pe calea aceasta din urmă se fabrică oglinzile.

EXPERIENȚĂ. Peste o soluție diluată de azotat de argint ($AgNO_3$), aflată într-o eprubetă, se toarnă cîteva picături dintr-o soluție NaOH, și apoi o soluție de NH_3, pînă la dizolvarea precipitatului de oxid de argint (Ag_2O) format la început. Se adaugă cîteva picături dintr-o soluție de formaldehidă (formol) sau de glucoză și se încălzește ușor la flacără. Pe pereții eprubetei se depune o oglindă de argint.

Se pot obține metale și prin reducerea cationilor lor, în soluție, de către alte metale mai electropozitive. Această reacție a fost discutată mai înainte, la proprietățile metalelor (pag. 238).

c) *Reducerea cu cărbune.* Cărbunele este folosit pe scară mare pentru prepararea metalelor prin reducerea oxizilor lor. Dintre minereurile folosite practic pentru fabricarea metalelor, doar puține apar în natură ca oxizi, de exemplu minereurile de staniu și de fer.

Înainte de a fi reduse cu cărbune, minereurile sînt de obicei supuse unor operații de concentrare prin care sînt separate de componentele neutile (*gangă* sau *steril*). Atunci cînd separarea aceasta nu se poate realiza prin mijloace mecanice, se aplică procedeul *flotației*, constînd în tratarea minereului (pulverizat) cu un curent de apă și cu un ulei mai ușor decît apa. Uleiul udă minereul, care este antrenat în spumă, în timp ce ganga, udată de apă, se depune. Se realizează astfel o îmbogățire considerabilă a minereului în componenta utilă.

Minereurile sulfuroase, cum sînt cele de zinc, plumb, cupru, se supun unei încălziri la aer (o așa-numită prăjire oxidantă) pentru a fi transformate în oxizi:

$$\underset{\text{Sulfură de zinc (blendă)}}{2\ ZnS} + 3\ O_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxid de zinc}}{2\ ZnO} + 2\ SO_2$$

Pentru îndepărtarea componentelor străine ale minereurilor se adaugă, în timpul procesului de reducere cu cărbune, substanțe care formează cu acele impurități combinații ce se topesc ușor și care au densitate mai mică decît metalul. Aceste combinații se strîng deasupra metalului topit, sub formă de *zgură*. Dacă ganga este acidă (conține SiO_2) se adaugă substanțe bazice (var, oxid de fer); dacă ea este bazică, se adaugă substanțe acide (SiO_2 sub formă de nisip).

Reducerea cu cărbune se realizează în furnale de diferite forme, adaptate condițiilor reacției respective. Amestecul de minereu și de cărbune, împreună cu adaosurile pentru formarea zgurii, se introduc continuu pe la partea superioară a cuptorului, iar pe la partea inferioară, pe unde se suflă aer, se extrag din timp în timp zgura și metalul, în stare topită. (Într-un alt capitol se va descrie, mai amănunțit, procedeul de reducere a oxizilor de fer.)

Reacţia chimică a reducerii cu cărbune a oxidului unui metal bivalent (notat cu Me) este următoarea:

$$2\ MeO + C \longrightarrow 2\ Me + CO_2$$

În practică, la temperaturile înalte la care are loc reducerea se produc şi alte reacţii, din care rezultă oxid de carbon:

$$2\ C + O_2 \longrightarrow 2\ CO$$
$$C + CO_2 \rightleftarrows 2\ CO$$

Oxidul de carbon este şi el un agent reducător care poate reacţiona cu oxidul de metal:

$$MeO + CO \longrightarrow Me + CO_2$$

Un exemplu de aplicare a acestor reacţii îl vom întîlni în capitolul „Ferul". Metalele din grupele I, II şi III, precum şi unele metale tranziţionale ca manganul, cromul, wolframul, titanul, nu pot fi obţinute prin metoda reducerii cu cărbune, fiindcă ele se combină cu excesul de carbon, îndată ce sînt puse în libertate, dînd carburi.

d) *Dezlocuirea prin alte metale.* S-a vorbit mai înainte de dezlocuirea prin alte metale, a metalelor din soluţiile apoase ale sărurilor lor. Aici ne ocupăm de o reacţie similară, care însă are loc *pe cale uscată*, şi la temperatură ridicată.

Unele metale cu afinitate mare pentru oxigen, ca magneziul şi aluminiul, pot dezlocui alte metale din oxizii lor. În *metoda aluminotermiei* se aprinde un amestec de pulbere de aluminiu şi oxid de metal. Căldura de reacţie degajată este foarte mare şi de aceea metalele se obţin în stare topită. Metoda aceasta este folosită pentru obţinerea în stare pură a cromului, manganului şi vanadiului:

$$\underset{\text{Oxid de crom}}{Cr_2O_3} + 2\ Al \longrightarrow 2\ Cr + \underset{\text{Oxid de aluminiu}}{Al_2O_3}$$

Coroziunea metalelor. Multe metale uzuale reacţionează uşor cu oxigenul din aer şi cu apa, dînd oxizi, respectiv hidroxizi. Deosebit de păgubitoare pentru economia naţională este *ruginirea ferului*, datorită căreia se pierd anual cantităţi uriaşe de metal.

În aer uscat ferul nu ruginește, nici în apă, ce nu conţine oxigen dizolvat. Prezenţa acizilor chiar slabi (de ex. acid carbonic, H_2CO_3, provenit din CO_2 şi apă) şi a sărurilor (de ex. NaCl, mai mult încă $MgCl_2$) favorizează coroziunea. Alte săruri (de ex. Na_2CO_3 şi unele substanţe organice) dimpotrivă, inhibă ruginirea ferului.

Rugina este un oxid de fer hidratat, care corespunde formulei FeO(OH).

Dacă bucata de fer se află în contact electric cu un metal situat în seria potenţialelor electrice înaintea ferului, de ex. cu Zn sau Mg, atunci acest metal se corodează, iar ferul rămîne intact. Se formează o pilă electrică în care metalul mai puţin nobil decît ferul cedează electroni, este deci polul

negativ, iar ferul este polul pozitiv. Invers, dacă ferul este în contact cu un metal mai nobil, de ex. cu cupru, ferul este corodat și cuprul rămîne neatacat.

Pentru a proteja ferul (și alte metale) împotriva coroziunii, el este acoperit cu un strat protector de lac sau vopsea. Vopseaua este compusă dintr-o substanță organică (ulei de in) amestecată cu pulberi de compuși anorganici (de ex. cu oxid feric, Fe_2O_3, sau cu miniu de plumb, Pb_3O_4).

Unele metale cum sînt Mg, Al, Cr și Ni se acoperă cu un strat subțire de oxid, care apără restul metalului de coroziune. Fenomenul se numește *pasivitate*. Un exemplu obișnuit este aluminiul, care deși este situat în seria potențialelor electrice ale metalelor imediat după metalele alcaline, este perfect rezistent față de oxigenul din aer și față de apa curată.

Un alt procedeu de protejare a ferului și a altor metale constă în acoperirea lor, pe cale electrolitică (galvanizare) cu un strat subțire dintr-un metal care este pasiv în sensul arătat mai sus, de ex. cu crom sau nichel (cromare, nichelare etc.). De asemenea se acoperă tabla de fier cu un strat de zinc (tablă galvanizată) care, din aceleași motive, este mai stabil față de agenții atmosferici decît ferul.

EXERCIȚII

1. Faceți o comparație între proprietățile fizice ale metalelor și cele ale nemetalelor solide.

2. Explicați proprietățile fizice ale metalelor ținînd seama de natura legăturilor dintre atomii lor.

3. Arătați cum se modifică proprietățile fizice ale metalelor prin alierea lor cu alte metale.

4. Un gram de aluminiu este lăsat să reacționeze complet cu un exces de soluție de acid clorhidric. Aceeași cantitate de aluminiu este apoi dizolvată în soluție de hidroxid de sodiu. În care reacție rezultă mai mult hidrogen?

5. La ecuațiile chimice scrise mai jos indicați vîrful săgeții, arătînd în ce sens se pot produce transformările chimice:

a) $Mg + FeCl_2 \longrightarrow MgCl_2 + Fe$

b) $Fe(NO_3)_2 + Cu \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + Fe$

c) $Pb(NO_3)_2 + 2\ Ag \longrightarrow 2\ AgNO_3 + Pb$

6. Cum variază densitatea acidului sulfuric din acumulatorul de plumb, în timpul descărcării acestuia?

7. În industria metalurgică, cantități foarte mari de sulfuri naturale de zinc, cupru, plumb etc. sînt încălzite la aer (prăjite) pentru a fi transformate în oxizii metalelor respective. În această reacție rezultă și un produs gazos. Care este acest gaz și la ce este el folosit în industrie?

CAPITOLUL XX

METALELE DIN GRUPA I (METALELE ALCALINE)

Prezentare generală. Grupa metalelor alcaline cuprinde următoarele elemente, care formează grupa I a sistemului periodic:

litiu	(Li)
sodiu	(Na)
potasiu	(K)
rubidiu	(Rb)
cesiu	(Cs)
franciu	(Fr)

Atomii metalelor alcaline au în stratul lor de valență un singur electron. Acest electron ocupă un orbital *s*.

Caracterul chimic al metalelor alcaline este determinat de tendința lor de a pierde electronul de pe ultimul strat, în cursul transformărilor chimice. Aceste elemente sînt așadar *monovalente*. Prin pierderea electronului de valență atomul de metal alcalin devine un ion pozitiv cu sarcina +1:

$$Na \cdot \longrightarrow Na^+ + e^-$$

Firește, electronul eliminat într-o reacție chimică nu este nici un moment liber. El se transferă doar de la atomul metalului alcalin, electropozitiv, la un atom electronegativ.

Ionii pozitivi formați au aceleași învelișuri electronice ca și gazele inerte cu număr atomic mai mic cu o unitate. Ionul de sodiu ($Z = 11$), Na^+, are astfel două straturi de electroni, primul constituit din doi electroni (dublet), iar al doilea din opt electroni (octet). Aceste straturi de electroni sînt identice cu cele din atomul de neon (cu numărul atomic $Z = 10$). Ionul de potasiu, K^+, are aceleași straturi de electroni ca gazul rar argon etc.

Metalele alcaline sînt elemente foarte reactive. Reactivitatea lor crește de la litiu spre franciu, adică în sensul creșterii caracterului electropozitiv în grupă.

Stare naturală. Din cauza marii lor reactivități metalele alcaline nu se găsesc în natură în stare liberă ci, numai sub formă de combinații (halogenuri, sulfați, silicați etc.). În aceste combinații, metalele alcaline sînt conținute ca ioni pozitivi.

Sodiul și potasiul sînt foarte răspîndite în scoarța pămîntului. Ele sînt componente importante ale multor minerale, în special ale silicaților. Ioni de sodiu se găsesc, în concentrații relativ mari, în apa mărilor și oceanelor,

alături de ionul Cl^-. În cantități mult mai mici se mai găsesc în apa mărilor și oceanelor ionii K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, SO_4^{2-} și CO_3^{2-}. Dacă se evaporă un litru de apă din ocean rămîn cca. 35 g săruri, din care 27 g de NaCl, iar restul săruri rezultate din unirea prin electrovalență a celorlalți ioni. Numărul sarcinilor pozitive ale acestor ioni este firește egal cu cel al sarcinilor negative (soluția tuturor acestor ioni este neutră electric). În unele țări, apa marină este lăsată să se evapore în bazine mari, sub acțiunea căldurii solare, pentru a se obține clorura de sodiu, NaCl (sarea).

În multe regiuni ale globului se găsesc, în scoarța pămîntului, zăcăminte imense de clorură de sodiu, unele de mare puritate. În țara noastră se găsesc zăcăminte de sare bogate, la Tîrgul Ocna, Slănic-Prahova, Ocnele Mari, Uioara, Ocna Mureș și în alte locuri. Extragerea sării se face fie prin metode miniere în exploatări numite saline, fie prin dizolvare în apă pompată prin tuburi de sondă introduse pînă în stratul de sare (vezi fig. 41). Există și zăcăminte de săruri de potasiu (KCl, K_2SO_4), însă acestea sînt mai rare.

Litiul este un element mai puțin răspîndit. El apare în anumiți silicați și în alte minerale.

Rubidiul și *cesiul* sînt elemente rare. Ele însoțesc, în proporții reduse, sodiul și potasiul, în unele minerale.

Franciul este un element radioactiv. El se transformă spontan în alte elemente, emițînd anumite radiații. Franciul se găsește în natură în proporții extrem de reduse. Cantități foarte mici din acest element au fost obținute pe cale artificială, în laboratoare de fizică nucleară.

Obținere. Metalele alcaline se obțin prin *electroliza clorurilor lor topite.* Electroliza clorurii de sodiu a fost descrisă mai înainte, la pag 80. În mod asemănător se obține potasiul, prin electroliza unui amestec de KCl cu KF.

Proprietăți fizice. Metalele alcaline se prezintă ca niște mase moi, care se pot tăia cu cuțitul. Ele sînt foarte maleabile și pot fi presate sau, în general, deformate, cu efort mic.

Proaspăt tăiate, metalele alcaline au un luciu metalic alb-argintiu. El dispare la aer după scurtă vreme, dar se menține neschimbat în vid sau în atmosferă de gaz inert.

Punctele de topire (p.t.) ale metalelor alcaline sînt joase, în comparație cu ale altor metale, și descresc cu numărul atomic, după cum se vede din tabelul de mai jos.

Număr atomic	Element	Simbol	Masă atomică rotunjită	P.t. °C	Densitate g/cm³
3	Litiu	Li	7	197°	0,53
11	Sodiu	Na	23	98°	0,97
19	Potasiu	K	39	63,5°	0,86
37	Rubidiu	Rb	85,5	39	1,53
55	Cesiu	Cs	133	28,5°	1,87

Metalele alcaline sînt metale uşoare, adică au densităţi mici (vezi tabelul de mai înainte). Densităţile litiului, sodiului şi potasiului sînt mai mici decît cea a apei. Litiul este chiar mai uşor decît petrolul.

Metalele alcaline conduc bine curentul electric şi căldura.

Proprietăţi chimice. Metalele alcaline sînt elemente deosebit de reactive. Ele reacţionează cu apa (chiar cu umezeala atmosferică) şi cu oxigenul din aer. De aceea metalele alcaline trebuie conservate ferite de aer, de obicei sub un strat de petrol.

1. Metalele alcaline reacţionează energic cu halogenii, dînd săruri ale hidracizilor acestora *(halogenuri):*

$$2\ K + Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Clorură de potasiu}}{2\ KCl}$$

2. Prin ardere în aer uscat, litiul se transformă în *oxid de litiu:*

$$4\ Li + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxid de litiu}}{2\ Li_2O}$$

Sodiul se comportă deosebit în această reacţie, dînd *peroxid de sodiu,* o pulbere albă cristalină:

$$2\ Na + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Peroxid de sodiu}}{Na_2O_2}$$

Peroxidul de sodiu este constituit din ioni de sodiu, Na^+, şi ioni de peroxid, O_2^{2-}, care au următoarea structură electronică:

$$^{-}:\ddot{O}—\ddot{O}:^{-}$$

Ion de peroxid

Peroxidul de sodiu reacţionează cu apa şi formează apă oxigenată, alături de hidroxid de sodiu:

$$2\ Na^+\ ^-O—O^- + 2\ H—O—H \longrightarrow \underset{\text{Apă oxigenată}}{HO—OH} + \underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{2\ NaOH}$$

3. Metalele alcaline se combină energic şi cu sulful, dînd *sulfuri:*

$$2\ Na + S \longrightarrow \underset{\text{Sulfură de sodiu}}{Na_2S}$$

4. Datorită caracterului lor extrem de electropozitiv, metalele alcaline reacționează cu hidrogenul (care se comportă în acest caz ca un element electronegativ), dînd *hidruri* ionice:

$$2\,Na + H_2 \longrightarrow \underset{\text{Hidrură de sodiu}}{2\,NaH}$$

Hidrurile alcaline conțin ionul hidrură, $H:^-$. Ele au un caracter puternic reducător.

5. Metalele alcaline reacționează cu apa, dînd *hidroxizi* și *hidrogen:*

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de sodiu}}{2\,NaOH} + H_2$$

$$2\,K + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de potasiu}}{2\,KOH} + H_2$$

Reacția aceasta este foarte violentă (vezi experiența de la pag. 92). Căldura rezultată topește metalul și poate chiar provoca aprinderea hidrogenului degajat (în special în cazul potasiului). De aceea se recomandă o deosebită grijă ori de cîte ori se lucrează cu sodiu metalic, al cărui contact cu apa trebuie evitat cu multă grijă.

6. Cu amoniacul, metalele alcaline formează la încălzire (cca. 300°C) *amiduri:*

$$2\,Na + 2\,NH_3 \longrightarrow \underset{\text{Amidură de sodiu}}{2\,NaNH_2} + H_2$$

Amidurile sînt substanțe cristaline, ionice, ce conțin ionul amidură, $:\ddot{N}H_2^-$. Ele nu sînt stabile în prezența apei, care le hidrolizează energic:

$$NaNH_2 + H_2O \longrightarrow NaOH + NH_3$$

Identificare. Introducînd metalele alcaline sau combinații volatile ale lor (de ex. cloruri), în flacăra neluminoasă a unui bec cu gaz, aceasta se colorează în mod caracteristic pentru fiecare element, anume:

Li	roșu-carmin
Na	galben
K, Rb, Cs	violet

Colorarea flăcării se folosește curent în chimia analitică pentru identificarea metalelor alcaline. Deosebit de intensă este coloratia flăcării produsă de sodiu și de aceea cu ajutorul ei se pot recunoaște cantități extrem de mici din acest metal.

EXPERIENȚĂ. Se curăță bine o sîrmă de nichelină, apoi un capăt al ei se arde în flacăra incoloră a unui bec de gaz pînă ce aceasta nu se mai colorează în galben. Sîrma este înmuiată apoi într-o soluție de clorură de sodiu și reintrodusă în flacără; aceasta se va colora în galben.

Se spală bine cu apă sîrma de nichelină și se repetă experiența de mai sus, folosind soluții de clorură de litiu și clorură de potasiu. Apar colorațiile caracteristice arătate mai înainte.

În locul sîrmei de nichelină este mai indicat să se folosească un fir de platină sau un bastonaș de oxid de magneziu, dacă acestea există în laborator.

Întrebuințări. În stare elementară (necombinate), metalele alcaline au relativ puține utilizări industriale. Sodiul metalic, obținut prin electroliza clorurii de sodiu, servește ca materie primă pentru fabricarea cianurii de sodiu. Aceasta se obține din amidura de sodiu (vezi mai sus) prin încălzire cu cărbune de lemn la 600°C. Sodiul metalic se utilizează apoi mult în sinteze organice. Un aliaj al sodiului cu plumb și calciu servește pentru turnarea de lagăre de vagoane de cale ferată.

Combinațiile metalelor alcaline au nenumărate întrebuințări, în cele mai diverse domenii. Despre multe combinații ale metalelor alcaline am învățat în anii trecuți, la studiul compușilor nemetalelor.

Proprietăți fiziologice. Sodiul și potasiul sînt elemente indispensabile pentru viața oricărei celule.

Sodiul joacă un rol important în fiziologia animalelor, iar potasiul în cea a plantelor. Solurile mult cultivate pot sărăci pînă într-atît în ioni K^+ încît dezvoltarea normală a plantelor este împiedicată. Este necesar de aceea să se adauge în soluri săruri de potasiu, în special KCl, ca îngrășăminte chimice (alături de combinații ale celorlalte elemente necesare plantelor: azotul și fosforul).

Sodiul are importanță mai mică pentru plante, decît potasiul. Sodiul este asimilat însă de plantele marine. De aceea cenușa plantelor marine conține sodiu, iar cea a plantelor terestre potasiu (sub formă de carbonați).

Sodiul și potasiul apar în cantități aproape egale în organismul animal. În timp însă ce sodiul este conținut mai ales în lichidele din organism, de exemplu în serul sanguin, sub formă de NaCl (dar și ca bicarbonat și fosfat), potasiul este legat de materia celulelor (el se găsește de exemplu în celulele roșii ale sîngelui).

Necesarul zilnic în NaCl, al unui om adult, este de cca. 5 g, dar organismul se acomodează și cu cantități mai mari sau mai mici. Necesarul zilnic de KCl este de cca. 3 g.

HIDROXIZI ALCALINI

Hidroxidul de sodiu, NaOH, numit în industrie și *sodă caustică*, este, dintre compușii sodiului, acela care se fabrică în cele mai mari cantități și are cele mai variate utilizări.

Obținere. Există două procedee industriale care se aplică pe scară mare pentru fabricarea hidroxidului de sodiu:

1. *Procedeul caustificării* foloseşte ca materie primă carbonatul de sodiu. Acesta se tratează, în soluţie apoasă, cu hidroxid de calciu (var stins):

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightleftarrows 2\ NaOH + CaCO_3$$

Carbonatul de calciu care se formează este insolubil în apă şi se depune. Soluţia de hidroxid de sodiu se filtrează şi apoi se evaporă.

2. *Electroliza soluţiei apoase de clorură de sodiu* se aplică pe scară din ce în ce mai mare din două motive. Întîi, prin acest procedeu se formează pe lîngă hidroxid de sodiu şi clor. Cum industria organică cere, în actuala conjunctură, cantităţi din ce în ce mai mari de clor, procedeul electrolizei clorurii de sodiu este aplicat pe scară tot mai mare. În al doilea rînd, hidroxidul de sodiu obţinut prin procedeul electrolizei este mai pur decît cel obţinut prin procedeul caustificării.

Procedeul electrolizei clorurii de sodiu a fost descris la pag. 127. Aici amintim numai pe scurt reacţiile chimice şi modul de lucru.

Se ştie că soluţia apoasă de clorură de sodiu conţine ioni Na^+ şi ioni Cl^-. La trecerea curentului electric, ionii Na^+ sînt atraşi spre catod (polul negativ), iar ionii Cl^- spre anod (polul pozitiv). Catodul cedează electroni fie ionilor Na^+, fie ionilor de hidrogen, H^+, care se găsesc întotdeauna în foarte mici concentraţii în apă, alături de ioni HO^-. Ionii Na^+ se transformă, prin acceptare de electroni, în atomi Na. Aceştia reacţionează însă cu apa dînd ioni Na^+, ioni HO^- şi atomi H, care se unesc cîte doi în molecule H_2. La catod au loc deci reacţiile:

$$Na^+ + e^- \longrightarrow Na\cdot$$

$$Na\cdot + HOH \longrightarrow Na^+ + HO^- + H\cdot \quad (2\ H\cdot \longrightarrow H_2)$$

$$HOH \rightleftarrows H^+ + HO^-$$

$$H^+ + e^- \longrightarrow H\cdot \quad (2\ H\cdot \longrightarrow H_2)$$

La anod ionii Cl^- cedează un electron, dînd întîi atomi, apoi molecule de clor:

$$Cl^- \longrightarrow e^- + Cl\cdot \quad (2\ Cl\cdot \longrightarrow Cl_2)$$

Amintim că există două procedee industriale pentru electroliza clorurii de sodiu:

a. *Procedeul cu diafragmă* (vezi fig. 42) foloseşte o pînză deasă de fibre de azbest, diafragmă permeabilă pentru ioni, dar împiedicînd amestecarea soluţiilor din jurul anodului şi catodului. Anodul este de cărbune (care nu este atacat de clor), iar catodul de fer. Clorul se degajă gazos din spaţiul anodic, iar soluţia din spaţiul catodic se scoate continuu şi se concentrează pentru a îndepărta clorura de sodiu rămasă neelectrolizată şi apoi pentru a izola hidroxidul de sodiu.

b. În *procedeul cu catod de mercur* diafragma nu mai este necesară, căci sodiul se dizolvă în mercur, cu care formează un aliaj (amalgam). Acesta

nu reacţionează cu apa, atîta timp cît trece curentul. De aceea amalgamul se lasă să curgă în alt vas, în care reacţionează cu apă curată, dînd NaOH. Mercurul rămas se reintroduce în vasul de electroliză.

Proprietăţi. Hidroxizii metalelor alcaline sînt substanţe albe, opace, cristaline, foarte higroscopice (adică absorb umezeala atmosferică). Se topesc la temperaturi relativ joase: NaOH la 328°C, iar KOH la 360°C.

În apă, hidroxizii de sodiu şi de potasiu sînt extrem de uşor solubili. Apa este reţinută cu aviditate, chiar la temperatură mai înaltă, şi nu se elimină în întregime decît la topire.

Dizolvarea hidroxizilor alcalini în apă are loc cu degajare de căldură. Acest fenomen se datoreşte formării unor legături slabe, dar numeroase, între ionii Na^+, respectiv HO^- şi moleculele de apă (*hidratarea* ionilor).

Hidroxizii metalelor alcaline sînt baze puternice. O reacţie caracteristică a lor, ca de altfel a tuturor bazelor, este reacţia de neutralizare cu acizii, de ex.:

$$KOH + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat acid de potasiu}}{KHSO_4} + H_2O$$

$$KOH + KHSO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat de potasiu}}{K_2SO_4} + H_2O$$

Hidroxizii alcalini se combină cu anhidridele de acizi, de pildă pot absorbi bioxidul de carbon:

$$2\,NaOH + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{Carbonat de sodiu}}{Na_2CO_3} + H_2O$$

Fiind baze foarte puternice, hidroxizii alcalini pot dezlocui bazele mai slabe din sărurile lor:

$$\underset{\text{Sulfat de cupru}}{CuSO_4} + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + \underset{\text{Hidroxid de cupru}}{Cu(OH)_2}$$

$$\underset{\text{Clorură de amoniu}}{NH_4Cl} + NaOH \longrightarrow NaCl + \underset{\text{Amoniac}}{NH_3} + H_2O$$

Unele metale cum sînt aluminiul şi zincul, numite metale amfotere, se dizolvă atît în acizi cît şi în soluţii de hidroxizi alcalini (vezi mai înainte, pag. 237).

Întrebuinţări. Hidroxidul de sodiu se fabrică industrial în cantităţi foarte mari şi are întrebuinţări nenumărate. Vom menţiona folosirea hidroxidului de sodiu la fabricarea săpunului, a fibrelor de celuloză (viscoză), precum şi în industria organică (coloranţi şi produse farmaceutice).

CARBONATUL DE SODIU

Carbonatul de sodiu, Na_2CO_3, numit curent *sodă*, este de asemenea un compus cu importanță practică mare. El este folosit în două forme diferite: anhidru (adică fără apă de cristalizare), numit astfel și *sodă calcinată*, sau hidratat (cristalizat), $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Cristalele de carbonat de sodiu hidratat sînt transparente și foarte ușor solubile în apă.

Tratat cu acizi, chiar slabi (de ex. cu acid acetic), carbonatul de sodiu degajă bioxid de carbon, CO_2, și dă sarea acidului respectiv. Datorită acestei proprietăți, carbonatul de sodiu servește pentru neutralizarea acizilor, dar este o bază mai slabă decît hidroxidul de sodiu. Carbonatul de sodiu mai servește și la fabricarea sticlei.

Procedeul pentru fabricarea carbonatului de sodiu din clorură de sodiu (procedeul Solvay) a fost descris mai înainte, la pagina 216.

EXERCIȚII

1. Folosind tabelul sistemului periodic arătați ce straturi de electroni posedă elementele din grupa metalelor alcaline și cîți electroni conține fiecare strat.

2. Folosind datele de la pag. 247 calculați concentrația molară de NaCl în apa oceanelor.

3. Să se calculeze cîte kg de sodiu și cîți m^3 de clor (în condiții normale) rezultă la electroliza unei tone de clorură de sodiu.

4. Ce proprietate comună arată apa și amoniacul în reacțiile lor cu metalele alcaline?

5. Scrieți ecuația reacției dintre carbonatul de sodiu și acidul clorhidric.

6. Cît cîntărește soda calcinată obținută dintr-un kilogram de carbonat de sodiu hidratat?

CAPITOLUL XXI

METALELE DIN GRUPA A II-A (METALELE ALCALINO-PĂMÎNTOASE)

Prezentare generală. Grupa metalelor alcalino-pămîntoase este formată din următoarele elemente:

beriliu	(Be)
magneziu	(Mg)
calciu	(Ca)
stronțiu	(Sr)
bariu	(Ba)
radiu	(Ra)

Atomii metalelor alcalino-pămîntoase au cîte doi electroni pe ultimul strat de electroni. Acești electroni exteriori, sau electroni de valență, ocupă un orbital *s*. În cursul reacțiilor chimice, metalele alcaline cedează acești doi electroni altor atomi, dînd ioni pozitivi cu configurație electronică de gaz rar, de ex.:

$$Ca: \longrightarrow Ca^{2+} + 2e^-$$

Deoarece pot pierde doi electroni, metalele alcalino-pămîntoase sînt *bivalente* sau mai exact dau naștere la cationi bivalenți.

Elementele din grupa a II-a sînt reactive, dar mai puțin decît elementele din grupa I. Reactivitatea acestor elemente, adică ușurința cu care cedează electronii de valență (caracterul electropozitiv), crește ca în orice grupă a sistemului periodic de sus în jos, în cazul de față de la beriliu la radiu. Cel mai puțin electropozitiv dintre elementele grupei a doua, beriliul, seamănă, prin unele proprietăți ale sale, cu cel de-al doilea element din grupa a III-a, aluminiul.

Metalele din grupa a II-a au fost numite *metale alcalino-pămîntoase*, deoarece s-a constatat că oxizii și hidroxizii reprezentanților tipici ai acestei familii, calciul, stronțiul și bariul, au o comportare intermediară între hidroxizii metalelor alcaline, puternic bazici, și o clasă de oxizi foarte

slab bazici numiți înainte „pămînturi", al căror reprezentant tipic este oxidul de aluminiu.

Stare naturală. Ca și elementele din grupa I, metalele din grupa a II-a nu se găsesc în stare liberă în natură, ci numai sub formă de combinații ce conțin ionii lor pozitivi.

Beriliul este un element relativ rar. El se găsește într-un silicat natural numit *beril*. Varietăți pure de beril, colorate în verde prin urme de crom, constituie piatra prețioasă numită *smarald*.

Magneziul și *calciul* sînt elemente foarte răspîndite. Ele apar în cantități mari în scoarța pămîntului, ca silicați sau ca depozite de carbonați cum ar fi *piatra de var* și *marmura* ($CaCO_3$), *magnezita* ($MgCO_3$), *dolomita* (un carbonat de dublu calciu și magneziu, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$). În țara noastră se găsesc depozite de calcar în munții Bucegi, în munții Bistrița, în munții Rarău și în alte părți. Dolomită se exploatează la nord de Hunedoara și pe valea Prutului, lîngă Galați. Marmură se găsește la Rușchița (în Banat) și la Moneasa (în munții Apuseni).

În cantități mari se găsește în natură sulfat de calciu, ca *ghips* ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$). Ionii Mg^{2+} și Ca^{2+} sînt conținuți și în apa de mare. Calciul se mai găsește și în oasele animalelor, ca fosfat $Ca_3(PO_4)_2$.

Stronțiul se găsește în natură sub formă de carbonat, $SrCO_3$, iar *bariul* ca sulfat, $BaSO_4$.

Radiul este un element radioactiv, extrem de rar.

Obținere. Metoda generală de obținere a metalelor alcalino-pămîntoase constă în transformarea mineralelor în cloruri sau fluoruri, urmată de electroliza acestora din urmă.

Dintre metalele acestei grupe, numai magneziul este fabricat în cantități industriale. Pentru aceasta, carbonatul natural este tratat cu acid clorhidric pentru a se obține clorura de magneziu:

$$MgCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură de magneziu}}{MgCl_2} + CO_2 + H_2O$$

Clorura de magneziu topită este apoi supusă electrolizei, folosindu-se electrozi de grafit:

$$MgCl_2 \xrightarrow{\text{electroliză}} Mg + Cl_2$$

Proprietăți fizice. Metalele din grupa a II-a sînt albe-argintii. Beriliul și magneziul păstrează luciul lor metalic la aer, datorită unui strat protector de oxid, subțire, invizibil. Celelalte metale din această grupă își pierd repede luciul, întocmai ca metalele alcaline.

Punctele de topire ale metalelor alcalino-pămîntoase sînt mai înalte decît cele ale metalelor alcaline (vezi tabelul de mai jos).

Număr atomic	Element	Simbol	Masă atomică rotunjită	P.t. °C	Densitate g/cm³
4	Beriliu	Be	9	1285°	1,86
12	Magneziu	Mg	24	650°	1,74
20	Calciu	Ca	40	845°	1,54
38	Stronţiu	Sr	88	757°	2,60
56	Bariu	Ba	137	710°	3,74
88	Radiu	Ra	226	cca 700°	cca 6

Duritatea cea mai mare o are beriliul, care poate zgîria sticla. Magneziul este mai puţin dur, iar restul metalelor din această grupă sînt relativ moi. Magneziul are bune proprietăţi mecanice, fiind rezistent la rupere.

Proprietăţi chimice. 1. Elementele din grupa a II-a au proprietăţi metalice tipice. Ele reacţionează energic cu elementele electronegative, de exemplu cu halogenii şi cu sulful:

$$Mg + Br_2 \longrightarrow \underset{\text{Bromură de magneziu}}{MgBr_2}$$

$$Ca + S \longrightarrow \underset{\text{Sulfură de calciu}}{CaS}$$

2. Reactivitatea faţă de oxigen, mică la beriliu, creşte progresiv la metalele mai grele. Magneziul, în formă de panglică sau sîrmă, arde cînd este aprins în aer, dînd naştere unui fum alb de oxid de magneziu şi dezvoltînd o lumină orbitoare:

$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxid de magneziu}}{2\,MgO}$$

3. Metalele alcalino-pămîntoase se combină cu carbonul formînd *carburi*. *Carbura de calciu* nu se obţine însă direct din elemente, ci din oxid de calciu şi cărbune, în cuptorul electric, la temperatură ridicată (cca 2500°C):

$$CaO + 3\,C \longrightarrow \underset{\text{Carbură de calciu (carbid)}}{CaC_2} + CO$$

4. Metalele alcalino-pămîntoase reacționează cu hidrogenul dînd *hidruri* ionice, întocmai ca metalele alcaline:

$$Ca + H_2 \longrightarrow \underset{\text{Hidrură de calciu}}{CaH_2}$$

5. Magneziul nu reacționează cu apa rece, dar descompune apa caldă. Amalgamat la suprafață, el poate reacționa și cu apa rece:

$$Mg + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de magneziu}}{Mg(OH)_2} + H_2$$

De asemenea, magneziul poate reacționa cu apa atunci cînd, aprins la aer, este introdus într-o atmosferă de vapori de apă:

$$Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$$

EXPERIENȚĂ. Se introduce puțină apă pe fundul unui pahar Berzelius de 1 l și se aduce la fierbere prin încălzire cu o flacără exterioară. Se lasă să fiarbă 1—2 minute și apoi se introduce în atmosfera de vapori de apă din pahar un chibrit aprins, ținut cu mîna. Chibritul se va stinge.

O panglică de magneziu, ținută cu un clește de laborator, este aprinsă de la flacăra unui bec de gaz. Introdusă în atmosfera din pahar, ea continuă să ardă. Se formează un fum alb de oxid de magneziu.

Calciul, stronțiul și bariul se aseamănă, în comportarea lor față de apă, cu metalele alcaline. Ele reacționează chiar cu apa rece și sînt atacate de umezeala atmosferică (și de aer), și de aceea sînt păstrate sub petrol.

6. Beriliul se deosebește de celelalte elemente din grupa a II-a prin aceea că se dizolvă în soluții concentrate de hidroxizi alcalini (este un element amfoter):

$$Be + NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Berilat de sodiu}}{Na[Be(OH)_3]} + H_2$$

7. Cu amoniacul, metalele alcalino-pămîntoase reacționează la cald dînd *amiduri* ionice:

$$Ca + 2\,NH_3 \longrightarrow \underset{\text{Amidură de calciu}}{Ca(NH_2)_2} + H_2$$

Întrebuințări. Singurul metal din această grupă care se utilizează în cantități mari este magneziul. În metalurgia metalelor ușoare magneziul ocupă locul al doilea, fiind situat după aluminiu. Aliajele de magneziu, folosite în special în industria aeronautică, au proprietăți foarte căutate. Ele sînt ușoare, au proprietăți mecanice bune și sînt rezistente la coroziunea agenților atmosferici.

Oxizi şi hidroxizi ai metalelor din grupa a II-a. *Oxizii* metalelor alcalino-pămîntoase se obţin prin calcinarea carbonaţilor lor la cca. 900°C:

$$\underset{\text{Carbonat de calciu}}{CaCO_3} \longrightarrow \underset{\text{Oxid de calciu}}{CaO} + CO_2$$

Reacţia de mai sus stă la baza fabricării varului nestins (CaO) din piatră de var ($CaCO_3$). Piatra de var, amestecată cu cărbune, este calcinată în cuptoare speciale.

Oxizii metalelor alcalino-pămîntoase sînt pulberi albe, aglomerate uneori ca bulgări. Încălziţi pînă la temperaturi înalte, ei nu se topesc şi nici nu se descompun (MgO se topeşte la 2800°C, iar CaO la 2575°C). Pe această proprietate se bazează folosirea lor ca materiale refractare pentru căptuşirea unor cuptoare metalurgice.

Oxizii de calciu, stronţiu şi bariu reacţionează uşor cu apa, cu degajare mare de căldură, dînd hidroxizi cu proprietăţi puternic bazice:

$$CaO + H_2O \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de calciu}}{Ca(OH)_2}$$

Reacţia de mai sus se produce la „stingerea varului".

Hidroxidul de calciu este puţin solubil în apă. Soluţia sa, „apa de var", are reacţie bazică puternică.

EXPERIENŢĂ. Peste un bulgăre mic de oxid de calciu (var nestins), aflat într-o eprubetă, se picură treptat puţină apă. Se produce o reacţie puternic exotermă; căldura degajată produce vaporizarea apei.

După ce reacţia s-a terminat, se mai adaugă cîţiva cm^3 de apă şi se agită. Hidroxidul de calciu nu se dizolvă în întregime. Se lasă să se depună. Cu o picătură din soluţia clară se umezeşte o bucată de hîrtie de turnesol; aceasta se va colora în albastru.

Varul stins, preparat cu o anumită cantitate de apă, se prezintă ca o pastă cu caracterul unui gel coloid. Acest „var gras" are proprietatea de a forma cu nisipul o masă consistentă şi aderentă numită *mortar* (tencuială). Aceasta se întăreşte la început prin pierderea excesului de apă, mai tîrziu prin combinare cu CO_2 din aer, o reacţie prin care se formează carbonat de calciu:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$$

Aşa-numitul lapte de var, folosit pentru zugrăvirea zidurilor, este o suspensie de hidroxid de calciu în apă sau, mai exact, într-o soluţie saturată de $Ca(OH)_2$ în apă. Şi în acest caz are loc, în cursul uscării, o transformare a hidroxidului de calciu, prin reacţia cu CO_2 din aer, în carbonat de calciu, din care este format stratul alb, protector al peretelui.

Hidroxidul de magneziu, insolubil în apă, se precipită din soluţiile sărurilor de magneziu, prin adăugare de hidroxizi alcalini:

$$\underset{\text{Sulfat de magneziu}}{MgSO_4} + 2\ NaOH \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de magneziu}}{Mg(OH)_2} + \underset{\text{Sulfat de sodiu}}{Na_2SO_4}$$

EXPERIENŢĂ. Peste o soluţie de sulfat de magneziu se toarnă o soluţie de NaOH. Se formează un precipitat alb, gelatinos, de $Mg(OH)_2$. Dacă se adaugă puţin acid clorhidric precipitatul se dizolvă.

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase pierd apă la încălzire, transformîndu-se în oxizi:

$$Mg(OH)_2 \xrightarrow{200°C} MgO + H_2O$$

Hidroxizii metalelor alcalino-pămîntoase se dizolvă în acizi, dînd săruri (reacţie de neutralizare):

$$Mg(OH)_2 + 2\ HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură de magneziu}}{MgCl_2} + 2\ H_2O$$

Fiind ieftin şi avînd proprietate bazică puternică, hidroxidul de calciu este folosit în industrie pentru neutralizarea acizilor.

Sulfatul de calciu. Sarea aceasta este o substanţă albă, greu solubilă în apă. După cum s-a mai spus, ea se găseşte în natură sub formă de ghips, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Încălzit peste 100°C, ghipsul pierde o parte din apa sa de cristalizare, transformîndu-se într-un semihidrat, $2\ CaSO_4 \cdot H_2O$, cunoscut sub numele de *ipsos*. Pulberea de ipsos amestecată cu apă se întăreşte după scurtă vreme, formînd o masă compactă de cristale mici de ghips. Datorită acestei proprietăţi, ipsosul este folosit în construcţii, în sculptură şi în ortopedie.

Carbonatul şi bicarbonatul de calciu. *Carbonatul de calciu*, $CaCO_3$, este o substanţă albă, insolubilă în apă. Apa ce conţine bioxid de carbon îl dizolvă chimic, transformîndu-l în *carbonat acid de calciu (bicarbonat de calciu)*:

$$\underset{\text{Carbonat de calciu}}{CaCO_3} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{Bicarbonat de calciu}}{Ca(HCO_3)_2}$$

Reacţia aceasta este reversibilă. În contact cu aerul sau la încălzire, soluţia de bicarbonat de calciu depune carbonat de calciu insolubil, în urma deplasării echilibrului prin volatilizarea bioxidului de carbon.

Reacţia de mai sus are o mare importanţă în natură. Prin dizolvarea carbonatului de calciu în apă cu CO_2 au luat naştere peşterile din muntii calcaroşi. Pe de altă parte, cînd o apă subterană bogată în $Ca(HCO_3)_2$ se scurge pe pereţii unei peşteri, la aer, se depune lent $CaCO_3$, formînd stalactite şi stalagmite.

Apa dură. Apa izvoarelor şi rîurilor conţine cantităţi variabile de săruri, printre care cele mai importante sînt bicarbonatul, sulfatul şi clorura de calciu, şi clorura şi sulfatul de magneziu. O apă cu un conţinut ridicat de săruri de Ca^{2+} şi Mg^{2+} este numită *apă dură*.

Apa dură este nedorită, căci ea nu spală bine (nu face spumă cu săpunul) şi nu înmoaie alimentele la fierbere. În afară de aceasta, apa dură depune pe pereţii cazanelor de aburi o crustă de săruri care împiedică transmiterea normală a căldurii. Dacă această crustă se fisurează, apa din cazan ajunge în contact cu pereţii supraîncălziţi ai acestuia şi se evaporă foarte rapid, putînd provoca explozia instalaţiei.

Duritatea apei se îndepărtează prin tratare cu substanţe ca hidroxidul de calciu, carbonatul de sodiu şi fosfatul trisodic, care precipită ionii Ca^{2+} şi Mg^{2+} :

$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaSO_4 + Mg(OH)_2$$

$$3\ Ca^{2+} + 2\ Na_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6\ Na^+$$

Un alt procedeu de tratare a apei dure foloseşte schimbătorii de ioni. Aceştia reţin ionii de calciu şi de magneziu, cedînd apei ioni de sodiu.

Identificarea metalelor din grupa a II-a. O flacără incoloră este colorată în mod caracteristic de către metalele alcalino-pămîntoase sau de combinaţii volatile ale lor (cloruri):

Ca	roşu-cărămiziu
Sr, Ra	roşu-carmin
Ba	galben-verde

EXPERIENŢĂ. Folosind modul de lucru indicat în experienţa de la pag. 250, se identifică în flacără ionii Ca^{2+}, Sr^{2+} şi Ba^{2+} din clorurile respective.

Ionii de Ca^{2+} pot fi recunoscuţi şi prin precipitare sub formă de carbonat:

$$\underset{\text{Hidroxid de calciu}}{Ca(OH)_2} + CO_2 \longrightarrow \underset{\text{Carbonat de calciu}}{CaCO_3} + H_2O$$

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + 2\ NaCl$$

EXPERIENŢĂ. Peste o soluţie diluată de $CaCl_2$ se toarnă o soluţie de Na_2CO_3. Se formează un precipitat alb.

Ionul de bariu este uşor recunoscut prin precipitare ca sulfat de bariu:

$$\underset{\text{Clorură de bariu}}{BaCl_2} + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat de bariu}}{BaSO_4} + 2\ HCl$$

EXPERIENŢĂ. O soluţie diluată de clorură de bariu este tratată cu acid sulfuric diluat. Se formează un precipitat alb de sulfat de bariu.

Proprietăți fiziologice. Calciul este un element important pentru organismul animal. El intră în alcătuirea scheletului vertebratelor, ca fosfat de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$.

În plante, magneziul are un rol esențial pentru asimilația bioxidului de carbon din aer, deoarece intră în compoziția clorofilei.

Compușii solubili ai bariului și ai beriliului sînt toxici pentru organism.

EXERCIȚII

1. Care este valența metalelor alcalino-pămîntoase?

2. Scrieți formulele următoarelor substanțe: *a.* oxid de stronțiu; *b.* hidroxid de bariu; *c.* clorură de magneziu; *d.* fosfat monoacid de calciu; *e.* fosfat biacid de calciu; *f.* hidrură de calciu; *g.* amidură de calciu.

3. De ce magneziul nu reacționează la rece cu apa decît dacă este amalgamat?

4. De ce calciul, stronțiul și bariul sînt păstrate sub petrol?

5. Prin ce proprietate chimică se deosebește beriliul de celelalte elemente din grupa a II-a?

6. Scrieți două reacții chimice care să ilustreze proprietățile reducătoare ale magneziului.

7. Ce cantitate de var nestins se obține dintr-o tonă de piatră de var cu un conținut de 95% $CaCO_3$?

CAPITOLUL XXII

ALUMINIUL

Prezentare generală. Grupele I și II ale sistemului periodic sînt constituite numai din elemente cu caracter puternic electropozitiv (metale). În grupa a III-a, elementul cu număr atomic cel mai mic, *borul*, este un nemetal. Celelalte elemente ale grupei au proprietăți metalice tipice. În grupa a III-a se observă deci o creștere pronunțată a caracterului electropozitiv, de la elementul mai ușor, borul, spre elementele mai grele.

Dintre metalele grupei a III-a, *aluminiul* este cu mult cel mai important din punct de vedere practic. În capitolul de față ne vom ocupa de aceea numai de acest element.

Aluminiul ($Z = 13$) are în stratul său de valență trei electroni, și anume doi în substratul $3s$ și unul în substratul $3p$. El poate pierde acești electroni, dînd ioni pozitivi trivalenți, Al^{3+}.

Aluminiul formează atît combinații ionice cît și combinații covalente.

Stare naturală. Aluminiul se numără printre elementele cele mai răspîndite din natură, urmînd în rîndul al treilea după oxigen și siliciu. Cele mai mari cantități de aluminiu se găsesc în silicați ca *feldspatul*, *mica*, *argila* etc. Aluminiul apare și ca *bauxită*, AlO(OH) (un oxi-hidroxid), *criolită*, Na_3AlF_6, precum și ca varietăți cristaline de oxid, Al_2O_3, cum sînt *corindonul*, *rubinul* și *safirul*. În stare necombinată, aluminiul nu se găsește în natură.

În țara noastră se exploatează bauxită în munții Pădurea Craiului (munții Apuseni).

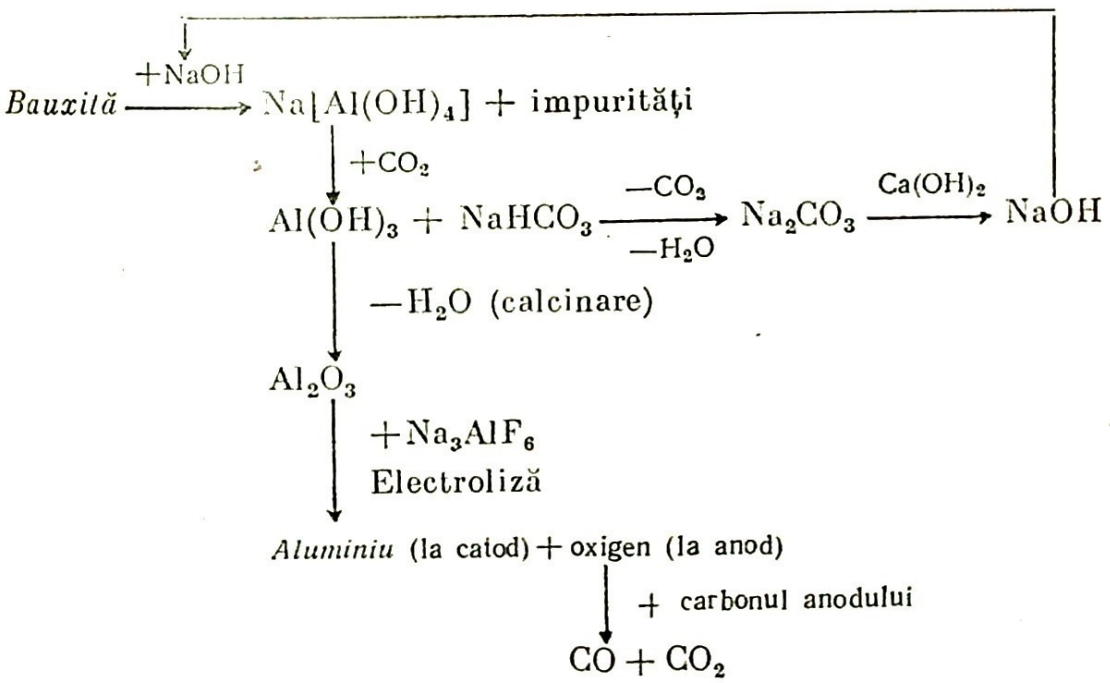
Obținere. Aluminiul se fabrică industrial, în cantități mari, prin electroliza oxidului lui, Al_2O_3. Oxidul de aluminiu se obține, la rîndul său, din bauxită. La noi în țară există o fabrică modernă de aluminiu la Slatina.

Bauxita conține unele impurități, cum sînt oxidul de fier (Fe_2O_3) și bioxidul de siliciu (SiO_2) care trebuie îndepărtate. În acest scop ea este dizolvată în soluție concentrată de hidroxid de sodiu. Soluția rezultată, de aluminat de sodiu, $Na[Al(OH)_4]$, este filtrată de impurități și tratată apoi cu bioxid de carbon (sau este diluată și însămînțată) pentru precipitarea

hidroxidului de aluminiu. Prin calcinare, hidroxidul de aluminiu elimină apă, dînd oxid de aluminiu.

Instalația folosită pentru electroliza oxidului de aluminiu, este reprezentată schematic în figura 75. Electrolitul este format din Al_2O_3 căruia i se adaugă criolită, Na_3AlF_6, pentru coborîrea punctului de topire (de la cca 2000° C la cca 1000°C). Electrolitul este menținut la temperatură ridicată, în stare topită, datorită căldurii degajate la străbaterea lui de către curentul electric. Electrozii sînt constituiți din cărbune. La catod (la fundul băii de electroliză) se adună aluminiul topit. La anod se formează oxigen care reacționează însă cu carbonul din care este constituit electrodul, dînd oxid și bioxid de carbon. Din cauza aceasta anodul se consumă în timpul electrolizei și, evident, trebuie înlocuit din timp în timp.

Procesul de fabricare a aluminiului din bauxită este reprezentat, în mod simplificat, în schema următoare:



Proprietăți fizice. Aluminiul este un metal alb-argintiu cu punct de topire 660°C și densitate 2,7 g/cm³. El conduce bine curentul electric și căldura.

Rezistența mecanică a aluminiului este mai mare decît cea a metalelor din grupele I și II, dar mai mică decît cea a metalelor uzuale (fer etc.). Aluminiul este ductil și maleabil; el poate fi tras în sîrme sau laminat în foi subțiri.

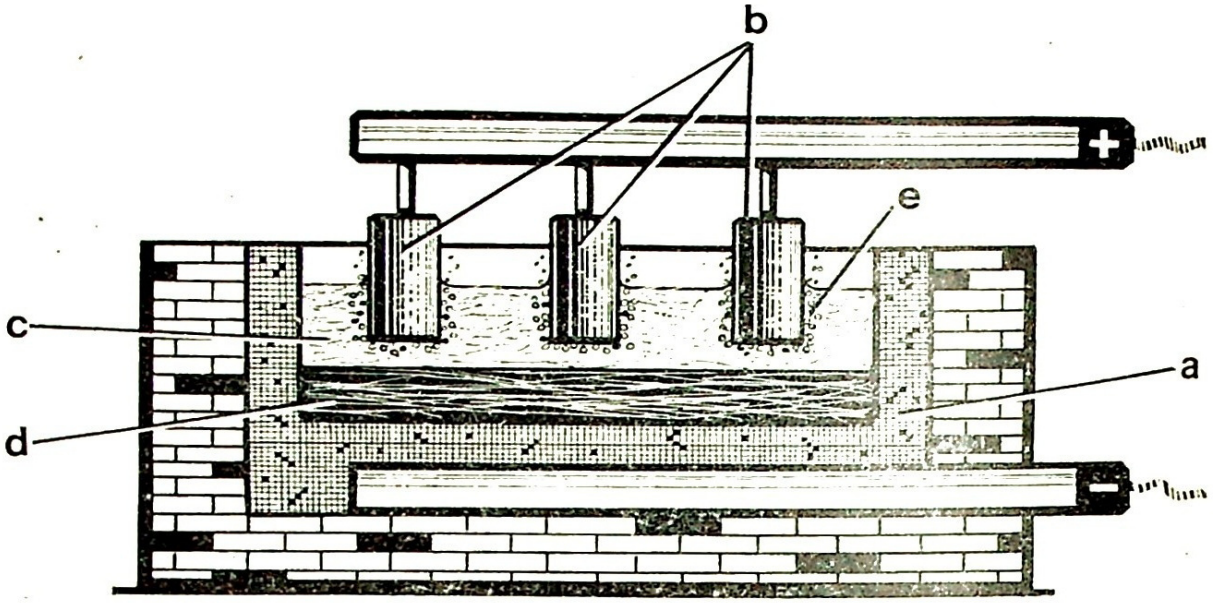


Fig. 75. Fabricarea aluminiului prin electroliza oxidului de aluminiu:
a. Masă de cărbune (catod); *b*. anozi de cărbune; *c*. topitură de Al_2O_3 și criolită; *d*. aluminiu topit; *e*. $CO + CO_2$

Proprietăți chimice. 1. Fiind un metal tipic, aluminiul se combină energic cu halogenii și cu sulful:

$$2\ Al + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ AlCl_3$$

Clorură de aluminiu

$$2\ Al + 3\ S \longrightarrow Al_2S_3$$

Sulfură de aluminiu

2. O bucată de tablă sau de sîrmă de aluminiu, încălzită la flacără, nu arde în aer, deoarece conductibilitatea termică mare a metalului împiedică atingerea temperaturii de aprindere (situată mult peste punctul de topire). O foaie de aluminiu foarte subțire poate arde însă în flacără, cu lumină orbitoare. De asemenea arde pulberea fină de aluminiu, suflată într-o flacără:

$$2\ Al + 3/2O_2 \longrightarrow Al_2O_3$$

Oxid de aluminiu

EXPERIENȚĂ. Se suflă puțină pulbere de aluminiu în flacăra unui bec de gaz. În flacără apar scîntei, datorită arderii particulelor de metal.

La aer, aluminiul se conservă foarte bine. El se acoperă cu o pojghiță subțire de oxid, care aderă bine la suprafața metalului, protejîndu-l de oxidarea în profunzime.

3. Aluminiul nu este atacat de apă, nici chiar la temperatură mai ridicată. Rezistența aceasta scade însă mult dacă el conține urme de metale străine, de pildă dacă este acoperit cu puțin mercur (amalgamat) la suprafață. Acest „aluminiu activat" reacționează, chiar la temperatura camerei, cu vaporii de apă din atmosferă, transformîndu-se în hidroxid de aluminiu:

$$2\ Al + 6\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Hidroxid de aluminiu}}{2\ Al(OH)_3} + 3\ H_2$$

EXPERIENȚĂ. O bucată de sîrmă de aluminiu se ține cufundată într-o soluție de clorură mercurică ($HgCl_2$) acidulată cu puțin acid clorhidric, pînă ce capătă un luciu alb-argintiu, datorită depunerii de mercur. Se scoate sîrma din soluție, se spală cu apă, se șterge și se lasă pe o sticlă de ceas. În scurtă vreme pe suprafața ei apare o pulbere albă, afînată, de $Al(OH)_3$, ca urmare a reacției aluminiului cu vaporii de apă din aer.

4. Acizii dizolvă aluminiul, cu degajare de hidrogen, dînd săruri:

$$2\ Al + 3\ H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat de aluminiu}}{Al_2(SO_4)_3} + 3\ H_2$$

Numai față de acidul azotic, atît diluat cît și concentrat, aluminiul este complet rezistent (pasiv). De aceea, pentru conservarea și transportarea acestui acid se folosesc vase sau vagoane-cisternă de aluminiu.

5. Aluminiul se dizolvă și în soluții de hidroxizi alcalini (vezi experiența de la pag. 237):

$$Al + NaOH + 3\ H_2O \longrightarrow \underset{\text{Aluminat de sodiu}}{Na[Al(OH)_4]} + 3/2\ H_2$$

6. Datorită marii sale afinități pentru oxigen, aluminiul este un foarte bun reducător pentru oxizii metalelor (procedeul aluminotermic):

$$Fe_2O_3 + 2\ Al \longrightarrow Al_2O_3 + 2\ Fe$$

Reacția aceasta este puternic exotermă, astfel că metalul rezultă în stare topită.

EXPERIENȚĂ. Într-un creuzet de șamotă, găurit la fund, se introduce o tablă subțire de fier care să acopere gaura. Creuzetul se așază pe un inel, la cîțiva cm deasupra unui strat de nisip gros de cel puțin 10 cm. Se introduce în creuzet un amestec intim de 25 g Fe_2O_3 și 8,5 g granule mici (griș) de aluminiu (substanțele trebuie să fie uscate). Se face o adîncitură în amestec, cu fundul unei eprubete și în ea se introduce un amestec de clorat de potasiu și pulbere de aluminiu. Reacția se pornește înfigînd în amestecul de $KClO_3$ și Al o panglică de magneziu aprinsă. Căldura reacției topește tabla de fier de la fundul creuzetului; prin gaură se scurge fier topit.

7. Aluminiul poate dezlocui metalele mai puțin active din sărurile lor, ca de pildă în reacția folosită în experiența de mai înainte pentru amalgamare:

$$2\ Al + 3\ \underset{\text{Clorură mercurică}}{HgCl_2} \longrightarrow 3\ Hg + 2\ AlCl_3$$

Compuşi ai aluminiului. *Oxidul de aluminiu*, Al_2O_3, este o pulbere albă, cu punct de topire ridicat (cca 2000°C). El este insolubil în apă şi în acizi. Oxidul de aluminiu se găseşte în natură sub forma unor cristale cu duritate foarte mare (corindon, rubin, safir).

Hidroxidul de aluminiu, $Al(OH)_3$, se precipită din soluţiile sărurilor de aluminiu sub forma unui gel alb, prin adăugare de baze:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\ NH_3 + 6\ H_2O \longrightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ (NH_4)_2SO_4$$

Hidroxidul de aluminiu este o bază foarte slabă. Apa în care se găseşte el suspendat nu are reacţie bazică la indicator (dacă nu există un exces de hidroxid alcalin).

Hidroxidul de aluminiu se combină cu acizii dînd săruri:

$$Al(OH)_3 + 3\ HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3\ H_2O$$

Hidroxidul de aluminiu este o substanţă *amfoteră*. El are şi proprietăţi de acid reacţionînd cu hidroxizii alcalini (nu însă şi cu bazele slabe, cum este amoniacul):

$$Al(OH)_3 + NaOH \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$$

EXPERIENŢĂ. Se toarnă o soluţie de amoniac peste o soluţie de sulfat de aluminiu. Precipită hidroxidul de aluminiu, alb, gelatinos. Se adaugă în continuare o soluţie de hidroxid de sodiu. Precipitatul se dizolvă.

Hidrura de litiu-aluminiu, $Li[AlH_4]$, se prezintă sub forma unei pulberi alb-cenuşii. Compusul este instabil în prezenţa apei, care îl hidrolizează:

$$Li\ [AlH_4] + 4\ H_2O \longrightarrow LiOH + Al(OH)_3 + 4\ H_2$$

Hidrura de litiu-aluminiu este un reducător foarte energic.

Clorura de aluminiu, $AlCl_3$, se obţine în stare anhidră prin combinarea aluminiului cu clorul (sau cu acidul clorhidric uscat), sau prin încălzirea unui amestec de oxid de aluminiu şi cărbune, cu clor:

$$Al_2O_3 + 3\ C + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ AlCl_3 + 3\ CO$$

Clorura de aluminiu anhidră fumegă la aer, din cauza hidrolizei produse de umezeală. Aruncată în apă, ea sfîrîie, dizolvîndu-se cu degajare mare de căldură.

Prin dizolvarea aluminiului în acid clorhidric se obţine clorură de aluminiu hidratată, $[Al(H_2O)_6]^{3+}\ 3Cl^-$. La evaporarea soluţiei se obţine acest hidrat al clorurii de aluminiu, frumos cristalizat. Dacă se calcinează hidratul clorurii de aluminiu nu se poate obţine clorură de aluminiu anhidră. La încălzire are loc reacţia de hidroliză în care se formează: Al_2O_3, HCl şi H_2O.

Sulfatul de aluminiu, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, este o substanţă albă cristalină, uşor solubilă în apă. Soluţia sa apoasă este acidă din cauza hidrolizei (ca de altfel toate soluţiile sărurilor de aluminiu).

Sulfatul dublu de aluminiu și potasiu (alaunul de aluminiu și potasiu), $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, formează cristale albe, solubile în apă. În soluție, alaunul se comportă ca un amestec de sulfat de aluminiu și sulfat de potasiu.

În general, sînt numiți *alauni* sulfații dubli ai unui metal monovalent și unui metal trivalent. Ca metal trivalent pot apărea în alauni: Al, Cr, Fe, Mn, iar ca metal monovalent: Na, K, Rb, Cs, NH_4. Alaunii cristalizează cu 12 molecule de apă.

Întrebuințări. *Aluminiul* este un metal cu multiple utilizări în tehnică și în viața de toate zilele. Sub formă de sîrmă, aluminiul foarte pur este folosit drept conductor electric, înlocuind cuprul care este mai scump. Din aluminiu se fabrică vase pentru uz casnic și industrial, și foi subțiri pentru ambalaje. Pulberea de aluminiu este utilizată în procedeul aluminotermic de fabricare a unor metale.

Duraluminiul, un aliaj de aluminiu cu 3—5% Cu, 1% Mg și 0,5—0,8% Mn, este ușor, rezistent la coroziune și la solicitări mecanice, și de aceea este utilizat în industria constructoare de mașini (aeronautică etc.) și în construcții. *Siluminul*, un aliaj de aluminiu cu 12—14% Si, este folosit mai ales pentru piese turnate, în timp ce *magnaliul* (aluminiu cu 3—20% Mg) poate fi prelucrat bine la strung.

Oxidul de aluminiu și *clorura de aluminiu* se folosesc drept catalizatori în industria chimică de sinteză. *Hidrura de litiu-aluminiu* este un foarte bun reducător pentru multe substanțe organice. *Sulfatul de aluminiu* și *alaunul de potasiu și aluminiu* sînt utilizați la fabricarea hîrtiei.

EXERCIȚII

1. Scrieți ecuația reacției de dizolvare a bauxitei în soluție de NaOH.

2. Ce cantitate de aluminiu este necesară pentru reducerea, prin procedeul aluminotermic, a 1,6 tone Fe_2O_3?

3. Ce se întîmplă dacă se cufundă o sîrmă de aluminiu într-o soluție de sulfat de cupru? Scrieți ecuația reacției.

4. *a.* Care este formula alaunului de amoniu și aluminiu?

b. Ce cantități de sulfat de aluminiu hidratat și sulfat de amoniu trebuie amestecate într-o soluție, pentru ca prin evaporarea acesteia să se obțină 453 g alaun de amoniu și aluminiu?

CAPITOLUL XXIII

METALE DIN GRUPA A IV-A

Prezentare generală. Grupa a IV-a a sistemului periodic al elementelor cuprinde următoarele metale:

germaniu	(Ge)
staniu	(Sn)
plumb	(Pb)

În grupa a IV-a, diferența dintre caracterul chimic al elementelor mai ușoare și cel al elementelor mai grele este foarte pronunțată. Carbonul și siliciul sînt elemente electronegative, iar staniul și plumbul sînt elemente electropozitive.

Metalele din grupa a IV-a au patru electroni în stratul lor de valență. Doi electroni se găsesc într-un substrat *s*, iar ceilalți doi într-un substrat *p*.

Germaniul, staniul și plumbul formează fiecare cîte două serii de combinații, în care aceste elemente sînt *bivalente* și respectiv *tetravalente*. Acest lucru își are explicația în modul în care este alcătuit stratul lor de valență. Electronii din substratul *p*, care au energie mai înaltă decît cei din substratul *s*, pot fi cedați mai ușor în cursul reacțiilor chimice. În acest mod iau naștere combinații în care germaniul, staniul și plumbul sînt bivalente. Atunci cînd în compușii chimici sînt implicați toți cei patru electroni de pe stratul exterior, metalele din grupa a IV-a se găsesc în starea de valență 4.

Germaniul. Germaniul este un element rar. El formează cristale albe cenușii, cu luciu metalic, dure și casante.

Germaniul este un semiconductor electric. Pe această proprietate se bazează utilizarea lui largă în electronică și electrotehnică. Cristalele de germaniu (și alte elemente semiconductoare) înlocuiesc cu succes tuburile electronice, avînd dimensiuni foarte reduse și consum mic de curent electric.

Comportarea chimică a germaniului este intermediară între aceea a siliciului și a staniului, vecinii săi din grupa a IV-a a sistemului periodic.

Staniul. Staniul *(cositorul)* se găseşte în natură în special sub formă de bioxid, SnO_2, în *casiterită*. Prin reducerea cu cărbune a acestui minereu, la temperatură ridicată, se obţine staniul metalic:

$$\underset{\text{Bioxid de staniu}}{SnO_2} + C \longrightarrow Sn + CO_2$$

Prin topire, metalul se separă apoi de impurităţile pe care le mai conţine.

Staniul este un metal alb ca argintul, lucios, cu duritate mică şi rezistenţă mecanică slabă. El este foarte ductil şi maleabil. Staniul se topeşte la 232°C.

Combinaţiile staniului bivalent se numesc combinaţii *stanoase*, iar cele ale elementului tetravalent combinaţii *stanice*. În general, în cazul unui element cu valenţă variabilă, terminaţia „*-os*" indică valenţa inferioară, iar terminaţia „*-ic*" valenţa superioară.

La temperatura obişnuită, staniul este stabil faţă de aer şi apă. El este stabil şi faţă de acizii slabi, cum sînt acizii organici, dar nu faţă de cei tari, care îl dizolvă:

$$Sn + 2\ HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură stanoasă}}{SnCl_2} + H_2$$

Staniul se dizolvă de asemenea în hidroxizi alcalini, la fierbere, cu degajare de hidrogen.

Cele mai mari cantităţi de staniu sînt folosite pentru acoperirea ferului, cu un strat subţire, în scopul protejării lui împotriva coroziunii. Multe aliaje ale staniului sînt importante, ca aliajele cu cuprul — numite bronzuri, aliajul cu 60% plumb folosit pentru lipit metale etc.

Bioxidul de staniu, SnO_2, o pulbere albă, este folosit pe scară mare pentru fabricarea emailurilor şi a sticlei lăptoase. El are proprietatea de a se dispersa fin, coloid, în topiturile sticlelor, făcîndu-le albe, translucide, şi mărindu-le rezistenţa la variaţiile de temperatură şi la agenţii chimici.

O combinaţie a staniului tetravalent este *clorura stanică*. Aceasta se obţine prin acţiunea directă a clorului asupra staniului topit. Clorura stanică este un lichid incolor ce fierbe la 114°C. La aer fumegă fiindcă se combină cu umezeala din aer (hidrolizează).

Plumbul. Principalul minereu de plumb este *galena*, PbS. Pentru obţinerea plumbului metalic, galena este oxidată prin prăjire în cuptoare, iar oxidul de plumb rezultat este redus cu cărbune, în furnale:

$$\underset{\substack{\text{Sulfură de plumb}\\ \text{(galenă)}}}{2\ PbS} + 3\ O_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxid de plumb}}{2\ PbO} + \underset{\text{Bioxid de sulf}}{2\ SO_2}$$

$$PbO + C \longrightarrow Pb + CO$$

În tăietură proaspătă, plumbul este lucios, cenușiu-albăstrui. La aer, luciul dispare repede din cauza oxidării. Plumbul este foarte moale, putînd fi zgîriat cu unghia și tăiat cu cuțitul. El se poate prelucra prin presare, la temperatura obișnuită.

Plumbul este un metal greu, cu densitatea 11,3 g/cm^3. El se topește relativ jos, la 327°C.

La aer, plumbul se acoperă cu o peliculă de oxid care oprește oxidarea în profunzime. Apa curată nu atacă plumbul.

Dacă se cufundă în acid clorhidric sau în acid sulfuric o bucată de plumb, se formează la suprafața acesteia un strat de sare insolubilă (clorură sau sulfat de plumb), astfel că metalul nu se dizolvă. Acidul azotic dizolvă însă plumbul, căci azotatul de plumb, $Pb(NO_3)_2$, este solubil.

Plumbul formează trei oxizi: PbO, PbO_2 și Pb_3O_4. Primul derivă de la plumbul bivalent, al doilea de la plumbul tetravalent, iar al treilea conține plumb în ambele stări de valență. *Oxidul de plumb (litarga)*, PbO, sub formă de foițe sau de pulbere de culoare galbenă, se folosește la fabricarea de sticle și emailuri. *Bioxidul de plumb*, PbO_2, o pulbere cristalină de culoare cafenie, este un oxidant puternic. După cum s-a arătat mai înainte (pag. 240) el intră în alcătuirea polului pozitiv al acumulatorului de plumb. *Miniul*, Pb_3O_4, este o pulbere de culoare roșie aprinsă, folosită ca pigment în vopsele (în special pentru protejarea fierului împotriva ruginii).

Plumbul metalic are numeroase utilizări. Tabla de plumb, rezistentă la agenții chimici, în special la acidul sulfuric diluat, servește la căptușirea unor aparate folosite în industria chimică. Plumbul are proprietatea de a absorbi radiațiile radioactive și de aceea este utilizat pentru protejarea împotriva acestora. Din aliajul de plumb cu stibiu se toarnă literele de tipar. Cunoaștem de asemenea utilizarea plumbului la construirea de acumulatoare electrice.

Dintre *sărurile de plumb* sînt ușor solubile numai *azotatul de plumb*, $Pb(NO_3)_2$, și *acetatul de plumb*, $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3\ H_2O$. Primul se obține prin dizolvarea plumbului în acid azotic, al doilea prin dizolvarea oxidului de plumb în acid acetic.

Sulfura de plumb, PbS, se obține sub forma unui precipitat negru, la introducerea unui curent de H_2S în soluții conținînd ioni de plumb (de ex. în soluții de azotat sau acetat de plumb) acidulate cu acid clorhidric. Se găsește, după cum s-a mai spus, în natură, sub numele de *galenă*. Aceasta cristalizează în cuburi sau octaedri cenușii, opaci, plumburii, avînd striații caracteristice pe fețe.

Plumbul și combinațiile sale sînt toxice pentru animalele superioare. Introduse în organism, produc intoxicații foarte grave (saturnism). După cum este cunoscut, se utilizează curent și fără pericol conducte de plumb

pentru apa folosită în scopuri casnice. Faptul acesta se explică prin formarea unui strat subțire de carbonat de plumb insolubil, datorit unei reacții a bioxidului de carbon conținut în apă, cu plumbul.

EXERCIȚII

1. Cum se explică valența variabilă a elementelor din grupa a IV-a?

2. Cum se deosebește staniul de plumb în ceea ce privește comportarea față de acid clorhidric?

3. Ce cantitate de acid sulfuric de 96% se poate obține teoretic, folosind bazele de la prăjirea unei tone de galenă? Scrieți ecuațiile reacțiilor chimice.

CAPITOLUL XXIV

METALE TRANZIȚIONALE

Locul în sistemul periodic. Să ne aruncăm o privire asupra sistemului periodic al elementelor, tipărit pe fila atașată la sfîrșitul cărții, pentru a vedea care regiuni ale tabelului ne sînt cunoscute pînă în prezent și care necunoscute. În capitolele precedente am studiat hidrogenul, gazele inerte și elementele electronegative din grupele principale VII, VI, V, IV (carbonul și siliciul) și un element din grupa III (borul).

Am completat apoi studiul grupelor principale, tipărite în tabel pe fond roșu, ocupîndu-ne de elementele cu caracter metalic, și anume de grupele I—IV. Ne mai rămîne deci să facem cunoștință cu elementele de la mijlocul tabelului, tipărite pe fond albastru, numite *elemente tranziționale*. Între elementele tranziționale se includ de asemenea și cele două familii de elemente tipărite separat, pe fond galben, *lantanidele* și *actinidele*.

Se credea mai demult că proprietățile elementelor de la mijlocul sistemului periodic (adică din grupele secundare) fac trecerea (tranziția) între proprietățile elementelor metalice, din stînga tabelului, și cele ale elementelor nemetalice din dreapta lui. Pentru acest motiv ele au căpătat numele de „elemente tranziționale". Mai tîrziu, cînd chimia acestor elemente a devenit mai bine cunoscută, s-a dovedit că ele nu au nicidecum proprietățile de tranziție care le fuseseră atribuite. S-a văzut de pildă că ele sînt, fără excepție, metale, și că proprietățile lor electropozitive nu variază în mod continuu, de la stînga la dreapta tabelului. Numele de „element tranzițional" sau „metal tranzițional" s-a menținut totuși, deși el nu mai are semnificația originală.

Învelișurile de electroni. Pentru a putea explica proprietățile specifice ale metalelor tranziționale este necesar să cunoaștem alcătuirea învelișurilor lor de electroni. Vom folosi, ca de obicei, diagrama nivelurilor de energie ale orbitalilor atomici (fig. 15).

Să ne reamintim regulile de ocupare cu electroni a orbitalilor. Prima regulă spune că într-un orbital se pot găsi maximum doi electroni. A doua regulă arată că orbitalii se ocupă succesiv, în ordinea creșterii energiei lor (adică, pe diagrama din fig. 15, de jos în sus).

Orbitalii de același tip și care sînt situați la același nivel energetic formează un substrat. Cei trei orbitali $2p$, de exemplu, formează substra-

tul $2p$, în care se pot afla maximum șase electroni (cîte doi pe fiecare din cei trei orbitali).

Pe diagramă, substraturile cu energie apropiată au fost cuprinse între linii punctate. De pildă, au energie apropiată $2s$ și $2p$, $3s$ și $3p$, $4s$, $3d$ și $4p$ etc. Elementele la care sînt în curs de ocupare substraturile cu energie apropiată formează perioade ale sistemului periodic:

$1s$	H, He (perioada 1)
$2s$ și $2p$	Li...Ne (perioada a 2-a)
$3s$ și $3p$	Na...Ar (perioada a 3-a)

În continuare, prin ocuparea cu electroni a substratului $4s$ se formează elementele K($Z = 19$) și Ca ($Z = 20$); începe astfel perioada a 4-a. Substratul următor este substratul $3d$. El este constituit din cinci orbitali și poate deci primi maximum 10 electroni. Prin ocuparea succesivă cu electroni a substratului $3d$ iau naștere primele zece elemente tranziționale, începînd cu Sc ($Z = 21$) și sfîrșind cu Zn ($Z = 30$). Perioada a 4-a se completează cu încă șase elemente, prin ocuparea substratului $4p$ (vezi Sistemul periodic de la sfîrșitul cărții). Învelișurile electronice ale elementelor din perioada a 4-a, perioadă ce cuprinde prima serie de elemente tranziționale, sînt prezentate în tabelul de mai jos:

Z	Element	Electroni în $1s$	$2s$	$2p$	$3s$	$3p$	$4s$	$3d$	$4p$
19	K	Aceste substraturi sînt complet ocupate: 2 2 6 2 6 (total 18 electroni)					1		
20	Ca						2		
21	Sc						2	1	
22	Ti						2	2	
23	V						2	3	
24	Cr						1	5	
25	Mn						2	5	
26	Fe						2	6	
27	Co						2	7	
28	Ni						2	8	
29	Cu						1	10	
30	Zn						2	10	
31	Ga						2	10	1
32	Ge						2	10	2
33	As						2	10	3
34	Se						2	10	4
35	Br						2	10	5
36	Kr						2	10	6

Dacă examinăm cu atenție tabelul observăm că ocuparea cu electroni a substratului $3d$ este întreruptă în două locuri, la elementele crom ($Z = 24$) și cupru ($Z = 29$). Aceste neregularități se datoresc stabilității deosebite a

substratului *d complet ocupat* sau *ocupat pe jumătate*. Vanadiul ($Z = 23$), elementul care precede cromul, are în substratul $4s$ doi electroni, iar în $3d$ trei electroni. La crom, în loc să se adauge încă un electron în $3d$, se adaugă doi, prin descompletarea substratului $4s$. Substratul d, ocupat astfel pe jumătate (cu cinci electroni), se găsește într-o stare de stabilitate deosebită. În mod similar, cuprul are un singur electron în $4s$, însă 10 electroni în $3d$, care este astfel complet ocupat și deci stabil. Neregularități similare apar și la seriile următoare de elemente tranziționale.

În mod asemănător cu perioada a 4-a, perioada a 5-a conține și ea o serie de 10 elemente tranziționale, începînd cu ytriul ($Z = 39$) și sfîrșind cu cadmiul ($Z = 48$).

La elementele din perioada a 6-a se ocupă cu electroni patru substraturi: $6s$, $4f$, $5d$ și $6p$. Prin ocuparea substratului d se formează iarăși o serie de 10 elemente tranziționale. Ocuparea cu electroni a substratului $4f$, format din 7 orbitali, dă naștere unei familii de 14 elemente, numite *lantanide*. Aceste elemente se deosebesc între ele prin numărul de electroni din stratul interior 4, dar au straturile 5 și 6 identice. Aceasta explică faptul că lantanidele au proprietăți chimice foarte asemănătoare.

Perioada a 7-a conține și ea o familie de 14 elemente, numite *actinide*, la care este în curs de completare substratul $5f$.

Caracterul chimic general. 1. *Caracterul electropozitiv*. Elementele tranziționale nu pot primi electroni pentru a forma ioni negativi. Elementele Zn, Cd și Hg ar trebui să accepte șase electroni pentru a-și completa învelișul exterior, iar celelalte elemente tranziționale încă și mai mulți. Astfel de ioni negativi, cu o sarcină atît de mare, nu pot exista.

Elementele tranziționale pot însă să piardă electroni, formînd ioni pozitivi. Ele sînt deci *metale*. În stare elementară, toate elementele tranziționale prezintă proprietățile stării metalice: luciu metalic, conductibilitate electrică și termică etc.

2. *Valența*. O trăsătură caracteristică a metalelor tranziționale o constituie faptul că ele pot forma compuși în care se găsesc în diferite stări de valență. Altfel spus, metalele tranziționale au *valență variabilă*.

Fierul ($Z = 26$), de pildă, pierde uneori, în cursul reacțiilor chimice, doi electroni din învelișul exterior, funcționînd deci cu valența 2. Alteori însă el pierde trei electroni, doi din $4s$ și unul din $3d$ (vezi tabelul de la pag. 273), rămînînd cu substratul $3d$ ocupat pe jumătate.

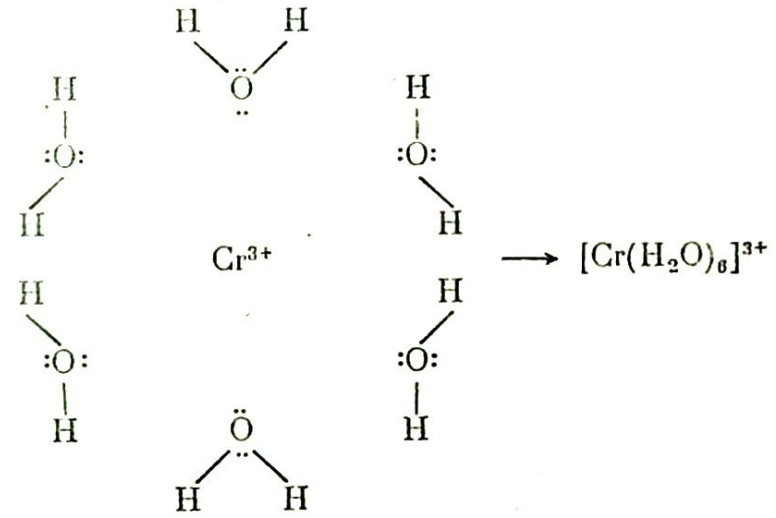
3. *Natura legăturilor*. Metalele tranziționale pot forma atît *legături ionice*, cît și *legături covalente*. În general, legături covalente formează elementele aflate într-o stare de valență mai mare decît 3.

Combinații complexe. În învelișul lor de valență, metalele tranziționale au un substrat p neocupat (vacant) și un substrat d care la cele mai multe dintre ele este doar parțial ocupat. Orbitalii liberi din aceste substraturi pot primi electroni din partea unor atomi ce posedă electroni neparticipanți. Între atomul metalului tranzițional, acceptor de electroni, și atomii

donori, se stabilesc *legături coordinative*. (Amintim aici că denumirea de „legătură coordinativă" reflectă doar modul în care se formează legătura dintre atomi: se pun în comun electroni care provin numai de la unul dintre cei doi atomi. Legătura coordinativă este în fond o legătură covalentă.)

Combinațiile care conțin un atom central, acceptor de electroni, înconjurat de atomi donori legați coordinativ, poartă denumirea de *combinații complexe*.

Dacă de exemplu se dizolvă în apă o sare de crom trivalent, ce conține ioni Cr^{3+}, aceștia se înconjură cu cîte șase molecule de apă, ce se leagă de atomul central prin electronii neparticipanți ai atomilor de oxigen:



Ionul complex format păstrează sarcina 3+ a ionului de crom, căci moleculele de apă sînt neutre.

Numărul atomilor donori legați coordinativ de atomul central, acceptor de electroni, se numește *număr de coordinație*. În ionul complex formulat mai sus, cromul are numărul de coordinație 6.

Nu numai metalele tranziționale formează combinații complexe, ci și alte elemente care au orbitali vacanți în exterior: magneziul, calciul, aluminiul, staniul etc. Ca atomi donori de electroni pot funcționa azotul (de exemplu în amoniac, $\ddot{N}H_3$), oxigenul (în apă, H—$\ddot{O}$—H, sau în ionul hidroxil, H—$\ddot{O}:^-$), halogenii (ionii negativi cum este $:\ddot{Cl}:^-$) etc.

În natură se întîlnesc multe combinații complexe. Unele dintre ele joacă un rol important în fiziologia animală și vegetală. *Hemul*, substanța roșie din sînge, este un complex de fer, cu structură foarte complicată. Prin intermediul hemului se realizează în organism transportul oxigenului necesar metabolismului celulelor. O altă combinație complexă naturală este *clorofila*, substanța verde din plante cu ajutorul căreia se efectuează asimilația

bioxidului de carbon. În clorofilă, atomul central de metal este magneziul.

În capitolele ce urmează vom prezenta aspecte ale chimiei și aplicațiilor unor metale tranziționale mai importante.

EXERCIȚII

1. Prin ce se deosebesc învelișurile de electroni ale elementelor tranziționale de învelișurile celorlalte elemente?

2. Explicați de ce în perioadele a 4-a și a 5-a se află cîte 10 elemente tranziționale, iar în perioada a 6-a 24 de elemente tranziționale.

3. Arătați care sînt proprietățile generale ale elementelor tranziționale.

4. Ce sînt combinațiile complexe și cum se explică formarea lor?

CAPITOLUL XXV

FERUL

Prezentare generală. Ferul ($Z = 26$) are în învelişul său de valenţă doi electroni în substratul $4s$ şi şase în substratul $3d$ (vezi tabelul de la pag. 273). El poate pierde doi electroni (din $4s$), dînd ionul Fe^{2+}, sau trei electroni (doi din $4s$ şi unul din $3d$), trecînd în ionul Fe^{3+}. Ferul poate avea deci valenţa 2 şi valenţa 3. Compuşii ce conţin ionul Fe^{2+} se numesc compuşi *feroşi*, iar cei ce conţin ionul Fe^{3+} compuşi *ferici*.

Stare naturală. Ferul este un element foarte răspîndit în scoarţa pămîntului, ocupînd locul al patrulea. (Primele trei elemente mai abundente sînt oxigenul, siliciul şi aluminiul.) Dacă se ţine seama de ipoteza că miezul pămîntului este format în cea mai mare parte din fer, atunci ferul poate fi considerat pe locul al doilea ca răspîndire.

În stare elementară ferul se găseşte foarte rar în natură, printre rocile scoarţei. Unii din meteoriţii care ajung din spaţiul interplanetar pe planeta noastră sînt formaţi dintr-un aliaj de fer cu puţin nichel.* Primele obiecte conţinînd fer, folosite de popoarele primitive, erau făcute din acest metal meteoric.

Minereurile de fer cele mai importante sînt următoarele: *magnetita*, Fe_3O_4 (oxid fero-feric), *hematita*, Fe_2O_3 (oxid feric), *limonita*, un oxid feric hidratat avînd formula aproximativă $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, *siderita* (numită şi *sideroză*), $FeCO_3$ (carbonat feros) şi *pirita*, FeS_2 (bisulfură de fer)

Cantităţi mari de fer se găsesc în silicaţi naturali, însă folosirea acestora pentru obţinerea ferului elementar nu este economică.

În ţara noastră se găsesc zăcăminte de minereuri de fer în munţii Poiana Ruscăi — la Teliuc (siderită) şi Ghelar (siderită şi limonită), în munţii Banatului — la Ocna de Fier (magnetită), în munţii Harghita — la Lueta (siderită). În Dobrogea se exploatează pirită.

Varietăţi tehnice de fer. Deşi este posibil să se obţină fer cu puritate mare, atît în laborator cît şi la scară industrială, totuşi acest element este

* O altă categorie de meteoriţi sînt compuşi din silicaţi. Toţi meteoriţii se încălzesc mult prin frecare cu gazele din atmosferă, devenind astfel vizibili noaptea. Cei mici se pulverizează sau (cei feroşi) ard, dînd oxizi ai ferului.

rareori folosit ca atare în practică. Importanţă mare au mai ales aliajele lerului cu diverse alte elemente şi în primul rînd cu carbonul.

Se cuvine aici să facem distincţia între termenul *fer*, care desemnează elementul atît pur cît şi în formă de combinaţii, şi termenul *fier* care este o denumire generică a diverselor varietăţi tehnice (aliaje etc.) ale acestui element, folosite în practică.

Fierul cu un conţinut de 2—5% carbon şi proporţii mai mici din alte elemente (siliciu, mangan etc.) este numit *fontă*. Fonta este casantă, adică se sparge la şoc mecanic puternic. Ea poate fi prelucrată prin turnare şi prin tăiere (strunjire), dar nu prin forjare sau presare.

Oţelul conţine mai puţin carbon decît fonta, şi anume 1,5—0,1%C. El are proprietăţi elastice. Supus unor forţe mecanice deformante, oţelul poate reveni la forma iniţială, cînd se înlătură forţa ce produce deformarea. Dacă de pildă îndoim cu mîna o lamă de ras (care este făcută din oţel) şi apoi o lăsăm liberă, ea se îndreaptă numaidecît. Din acelaşi motiv resortul unui ceas redă, încetul cu încetul, energia înmagazinată la întoarcerea ceasului. Dacă forţa aplicată este prea mare, lama nu rămîne îndoită, ci se rupe.

Oţelul încălzit la roşu-alb pierde elasticitatea, devenind maleabil. El poate fi astfel prelucrat prin bateré cu ciocanul (forjare). La răcire, elasticitatea revine. Dacă răcirea se face brusc, prin cufundare în apă sau ulei, oţelul devine foarte dur; operaţia aceasta se numeşte călire. Prin călire se modifică structura microcristalină a metalului.

Oţelurile cu mai puţin de 0,5% carbon au elasticitate redusă. Ele sînt maleabile şi ductile, putînd fi forjate.

Fierul cu un conţinut de carbon mai mic de 0,1—0,05% este numit *fier moale*. Fierul moale este maleabil la rece.

Oţelurile speciale sînt produse obţinute printr-o elaborare mai îngrijită, supuse unor tratamente anumite sau avînd o compoziţie modificată prin diferite adaosuri.

Oţelurile aliate sînt oţeluri speciale, cu proprietăţi superioare, ce conţin, în afară de carbon, cantităţi mai mari de crom, nichel, mangan, vanadiu, molibden, wolfram sau cobalt. *Oţelurile inoxidabile*, de exemplu, rezistente la coroziunea prin agenţi chimici, conţin crom şi nichel în proporţii mari.

EXPERIENŢĂ. Se dizolvă în acid clorhidric, în trei eprubete diferite, un cui mic de fier, şpan de oţel şi şpan de fontă. În eprubeta în care s-a dizolvat cuiul de fier soluţia este limpede. Soluţia din eprubeta în care se găsea şpan de oţel este puţin tulbure; se observă în ea particule mici de cărbune, aflate în suspensie. Fonta dă prin dizolvare o soluţie cenuşie-neagră, cu aspect murdar, din cauza cantităţii relativ mari de cărbune.

Metalurgia fierului (siderurgia). Fabricarea diferitelor varietăţi de fier, cerute de industria constructoare de maşini şi de alte industrii, comportă mai multe etape sau faze intermediare. În cele ce urmează acestea vor fi descrise pe rînd.

1. *Fabricarea fontei.* Fierul se obţine prin reducerea cu cărbune (cocs) a oxizilor lui. Cele mai bune minereuri sînt deci magnetita, hematita şi

limonita. În timpul procesului de reducere, metalul rezultat dizolvă mult carbon, astfel că ceea ce rezultă la sfîrșit este *fonta*.

Pentru a putea fi folosite, minereurile de siderită ($FeCO_3$) și pirită (FeS_2) trebuie transformate în prealabil în oxid. Această transformare se realizează prin prăjirea cu aer (arderea) minereurilor:

$$4\ FeCO_3 + O_2 \longrightarrow 2\ Fe_2O_3 + 4\ CO_2$$

$$2\ FeS_2 + 5^1/_2\ O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\ SO_2$$

Valoarea minereurilor este determinată firește de conținutul în fer, însă și de prezența altor elemente (mangan, fosfor, sulf), precum și de natura materialelor străine, numite steril. Minereurile de fer care conțin *mangan* sînt valoroase, căci acest element îmbunătățește calitatea fontei. *Fosforul*, un element nedorit este conținut în unele minereuri și trebuie îndepărtat ulterior. O proporție mare de *sulf* (ca pirită) face ca minereul să nu poată fi folosit ca atare. Sulful se îndepărtează prin calcinare în prezența aerului (prăjire). Reacția chimică este cea formulată mai sus.

Pentru îndepărtarea sterilului și a unor elemente nedorite, se folosesc în cursul procesului de reducere unele adaosuri denumite *fondanți*. Atunci cînd sterilul este acid (bioxid de siliciu), minereul se amestecă cu un fondant bazic (piatră de var). În cazul sterilului bazic (calcar, dolomită) se folosește un fondant cum este nisipul (SiO_2). Produșii rezultați în reacțiile dintre steril și fondant, împreună cu cenușa lăsată de cocs, formează *zgura*. Zgura se topește la temperatură mai joasă decît sterilul din care provine și astfel este mai ușor de îndepărtat.

Fonta este obținută în cuptoare foarte mari, de forme speciale, numite *furnale* (sau *furnale înalte*). Un asemenea furnal este înfățișat schematic în figura 76. Înălțimea unui furnal variază între 20 și 35 m, capacitatea lui fiind de 500 pînă la 2000 m^3.

În partea superioară a furnalului se găsește gura de încărcare, prin care se introduc straturi succesive de minereu, cocs și fondant. La fundul cuptorului, numit creuzet, se strînge fonta topită, iar deasupra ei zgura; acestea sînt evacuate din timp în timp. La partea inferioară a furnalului se află mai multe orificii (guri) prin care se suflă aer cald (cca 800°C) necesar combustiei. (În procedeele moderne, aerul este îmbogățit cu oxigen, realizîndu-se o productivitate sporită a furnalului.) Gazele de furnal ies prin partea superioară. Așadar, furnalul este străbătut de jos în sus de gaze, iar de sus în jos de materialul solid, care spre partea inferioară a cuptorului se topește. Furnalul este ținut în funcțiune, fără oprire, timp de cîțiva ani.

Procesele fizico-chimice care au loc în furnal sînt complexe. Cele mai importante sînt prezentate în figura 76. Să începem prin a urmări evoluția curentului ascendent de gaze.

Aerul cald introdus pe la partea inferioară a furnalului întîlnește cocs incandescent, pe care îl arde pînă la bioxid de carbon:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2$$

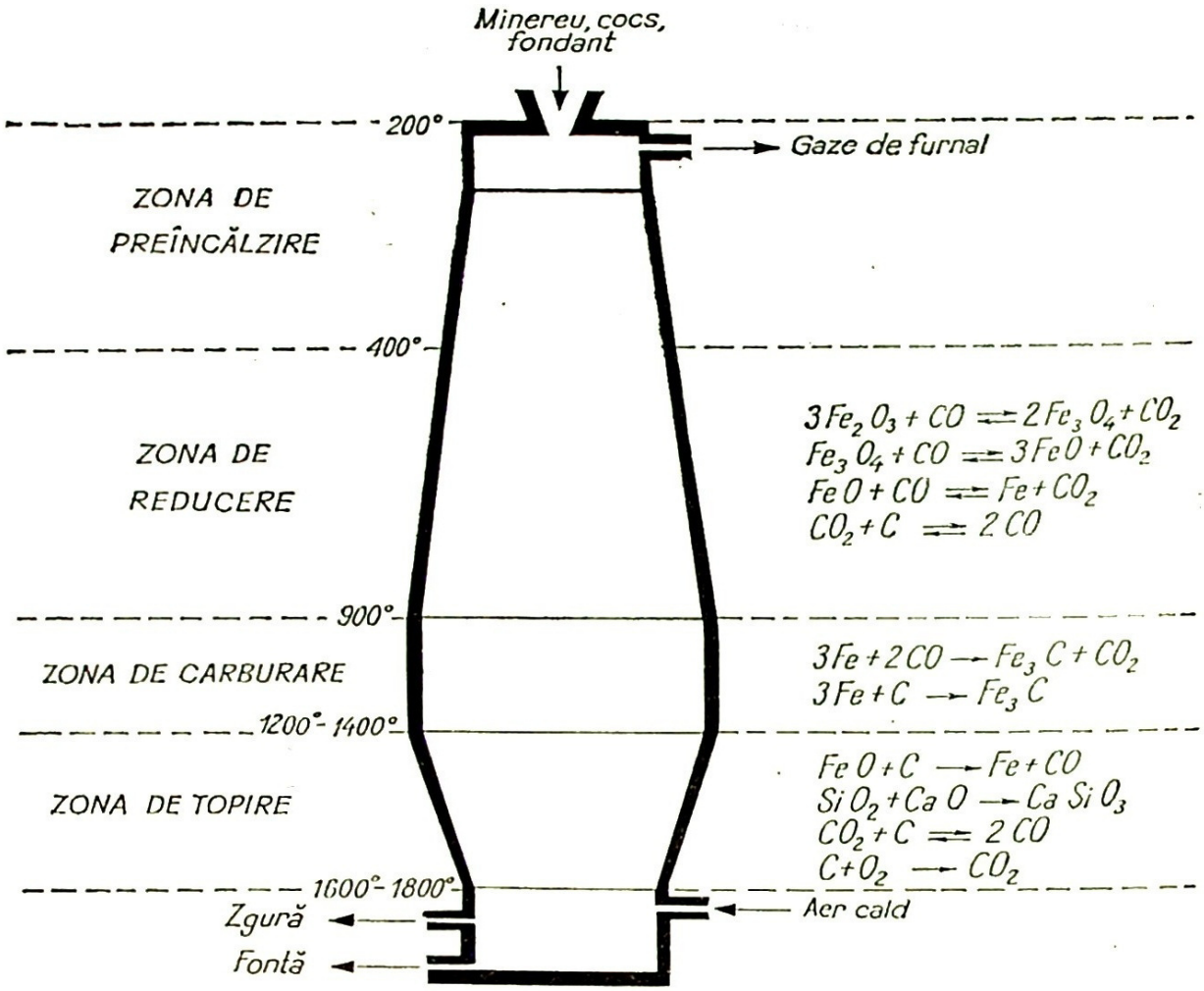


Fig. 76. Reprezentarea schematică a furnalului şi a proceselor ce au loc în el.

Căldura ce se dezvoltă în această reacţie este foarte mare, astfel că temperatura ajunge în această zonă pînă aproape de 1 800°C. În zona imediat superioară bioxidul de carbon este redus de cocsul incandescent, la oxid de carbon:

$$CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$$

Gazele fierbinţi formate încălzesc progresiv, de jos în sus, încărcătura cuptorului. Oxidul de carbon reduce minereul:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO \rightleftharpoons 2\,Fe + 3\,CO_2$$

Aceasta este reacţia principală în care se formează metalul.

Bioxidul de carbon rezultat este redus din nou de către cărbune, toate aceste reacţii repetîndu-se alternativ, pe măsură ce gazele străbat straturile de minereu şi de cocs.

Reacția de reducere formulată mai sus este reversibilă. Pentru deplasarea echilibrului spre dreapta este nevoie să se asigure un exces de oxid de carbon. Din acest motiv gazele ce ies din furnal mai conțin încă mult oxid de carbon, cca 30%, alături de cca 60% azot (provenit din aerul inițial) și cantități mai mici de CO_2, CH_4, H_2, SO_2.

Să vedem acum ce se întîmplă cu materialul solid. În funcție de transformările suferite de acesta, se pot distinge în furnal mai multe zone (arătate în fig. 76). În *zona de preîncălzire*, straturile de minereu, cocs și fondant sînt încălzite de către gazele calde, pînă la temperatura de cca 400°C. Coborînd mai jos în cuptor, în *zona de reducere*, temperatura crește pînă la 900°C. În această regiune a furnalului oxidul de carbon reduce minereul, după ecuația globală formulată mai sus. În realitate, procesul de reducere are loc în trepte, trecînd prin oxizi din ce în ce mai săraci în oxigen (și mai bogați în fer):

$$\underset{\text{Oxid feric}}{3\,Fe_2O_3} + CO \rightleftarrows \underset{\text{Oxid fero-feric}}{2\,Fe_3O_4} + CO_2$$

$$Fe_3O_4 + CO \rightleftarrows \underset{\text{Oxid feros}}{3\,FeO} + CO_2$$

$$FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$$

Ultimul oxid format în acest șir de reacții, oxidul feros (FeO), nu este redus în întregime în această zonă. O parte din el ajunge în zonele inferioare ale furnalului.

Sub zona de reducere se află *zona de carburare*, unde temperatura se ridică pînă la 1 200—1 400°C. Aici, particulele de fer reacționează cu carbonul și cu oxidul de carbon, dînd carbura de fer, Fe_3C, numită și *cementită*:

$$3\,Fe + 2\,CO \longrightarrow \underset{\text{Cementită}}{Fe_3C} + CO_2$$

$$3\,Fe + C \longrightarrow Fe_3C$$

În zona de carburare materialul începe să se înmoaie. Ferul dizolvă cementita și de asemenea particule de cărbune, dînd fontă; se spune că ferul se „carburează".

Zona de topire este regiunea cea mai fierbinte a cuptorului, temperatura atingînd 1 600—1 800°C. Oxidul feros este redus aici de către cărbune (cca 30—40% din metalul produs de furnal se formează în această zonă):

$$FeO + C \longrightarrow Fe + CO$$

Metalul este topit, scurgîndu-se spre creuzet.

În zona de topire se formează și cea mai mare parte a zgurei. Calcarul și dolomita se descompun termic:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$$

Oxizii de calciu şi de magneziu reacţionează cu bioxidul de siliciu, dînd silicaţi, ce constituie componenţii principali ai zgurei:

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{Silicat de calciu}}{CaSiO_3}$$

$$MgO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{Silicat de magneziu}}{MgSiO_3}$$

Avînd densitate mai mică decît fonta, zgura topită se strînge deasupra acesteia. Furnalul produce cantităţi foarte mari de zgură. Un furnal mediu, ce furnizează zilnic cca 750 t fontă, produce şi 400 t zgură. Zgura este folosită la fabricarea cimentului şi a unor cărămizi. Dacă are un conţinut mare de fosfor, ea poate servi şi pentru producerea de îngrăşăminte.

Fonta produsă de furnal este folosită fie direct pentru turnare de piese, fie pentru fabricarea oţelului.

Aşa cum s-a arătat mai înainte, gazele de furnal au un conţinut ridicat de oxid de carbon, care este un gaz combustibil. Ele pot fi folosite de aceea pentru încălzirea aerului introdus în furnal. (Dacă s-ar sufla în furnal aer rece, nu s-ar mai putea obţine temperaturile înalte necesare acolo.) După ce sînt curăţate de praf, gazele sînt arse în nişte turnuri construite din material refractar, numite *recuperatoare de căldură* sau *caupere* (vezi fig. 77).

După ce turnul s-a încălzit puternic, se opreşte introducerea de gaze de furnal şi se suflă aer, care se încălzeşte străbătînd turnul. Cauperul are aşadar două faze distincte de funcţionare. Pe desenul din figura 77 circulaţia gazelor în prima fază este reprezentată prin săgeţi cu linie continuă, iar în a doua fază prin săgeţi cu linie punctată. Pe lîngă fiecare furnal se găsesc 2—4 caupere care încălzesc alternativ aerul necesar, astfel ca furnalul să poată funcţiona fără oprire. (În fig. 78, ce înfăţişează furnalul împreună cu instalaţiile sale auxiliare, s-a reprezentat un singur cauper.)

Recuperatoarele de căldură consumă doar o parte din gazele produse de către furnal (cca 40%). Restul poate fi utilizat drept combustibil în uzină, combustibil pentru cuptoarele de cocserie sau ca sursă de oxid de carbon pentru sinteze industriale.

2. *Fabricarea oţelului.* Oţelul este obţinut din fontă prin operaţii care au drept scop micşorarea conţinutului acesteia în carbon, siliciu, mangan, şi îndepărtarea sulfului şi fosforului. Operaţia de transformare a fontei în oţel, numită *convertire*, se realizează prin oxidarea elementelor nedorite, fie cu aer — sau aer îmbogăţit cu oxigen, fie cu oxid de fer (minereu, cenuşă de pirită sau fier vechi). Există mai multe procedee de convertire.

În *procedeul Bessemer* se suflă aer prin fonta topită, aflată într-un fel de retortă (convertizor) ce poate bascula în jurul unei axe orizontale (vezi fig. 79). Convertizorul este căptuşit cu material acid (SiO_2).

Oxigenul din aerul suflat oxidează (arde) carbonul la CO, siliciul la SiO_2, manganul la MnO. Căldura produsă în timpul reacţiilor de ardere

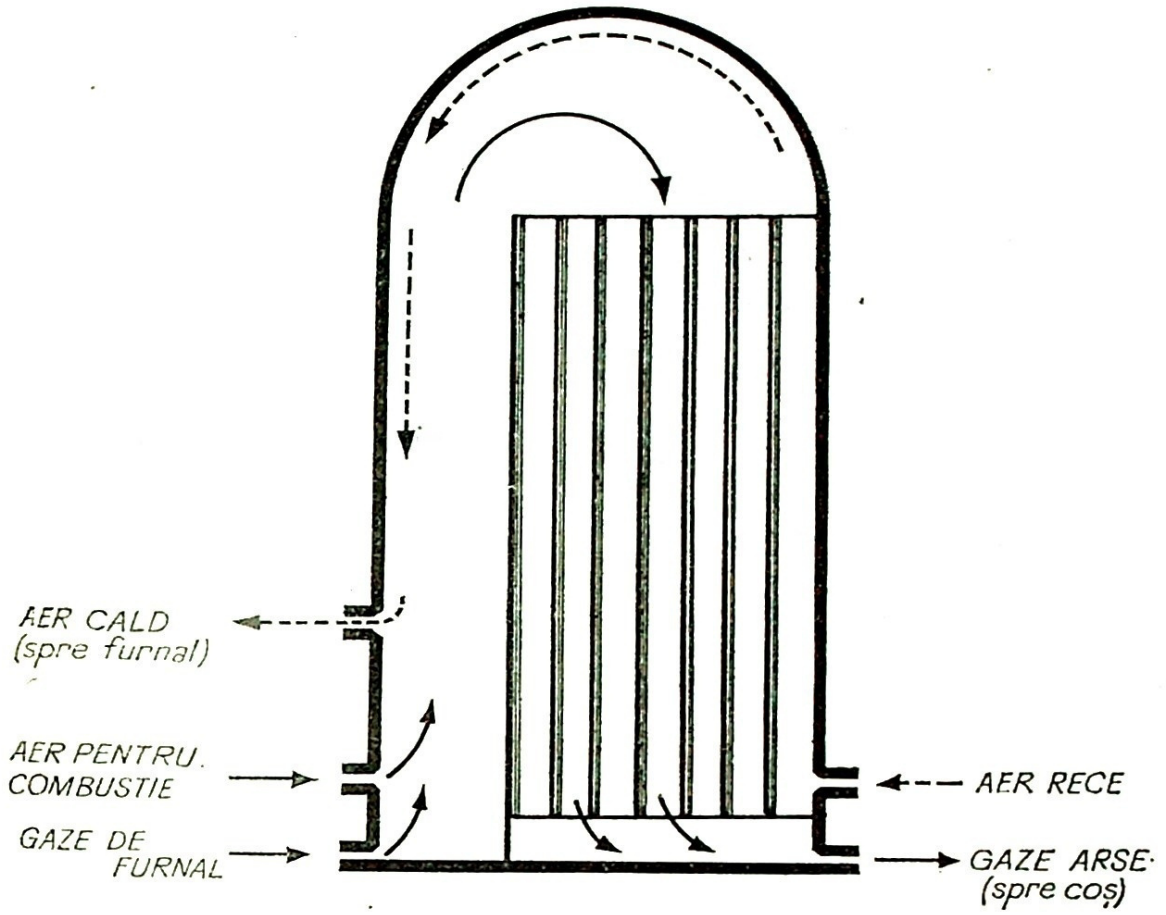


Fig. 77. Recuperator de căldură (cauper)

menține materialul în stare topită, fără să fie nevoie de încălzire exterioară. O cantitate importantă de fer se pierde, prin oxidare la FeO. Atunci cînd oxidarea ferului devine preponderentă, flacăra ce iese la gura convertizorului se colorează brun-roșcat. În acest moment trebuie oprită suflarea de aer.

Pentru a recupera o parte din ferul oxidat, în convertizor se adaugă la sfîrșit substanțe dezoxidante: aluminiu, mangan. Oxizii nevolatili formați în decursul operației de convertire (SiO_2, MnO, FeO, Al_2O_3) se adună la suprafața metalului, ca zgură.

Convertirea după procedeul Bessemer este avantajoasă din punctul de vedere al duratei, care este scurtă, doar 15—20 de minute, dar ea nu poate fi aplicată fontelor cu conținut ridicat de fosfor și sulf. În afară de aceasta, durata scurtă a operației nu permite efectuarea de analize și deci reglarea fină a compoziției oțelului.

Fontele bogate în fosfor și sulf sînt tratate după *procedeul Thomas*, asemănător celui precedent, însă în care convertizorul este căptușit cu material bazic (dolomită, magnezită). În fonta topită se adaugă de asemenea var, CaO.

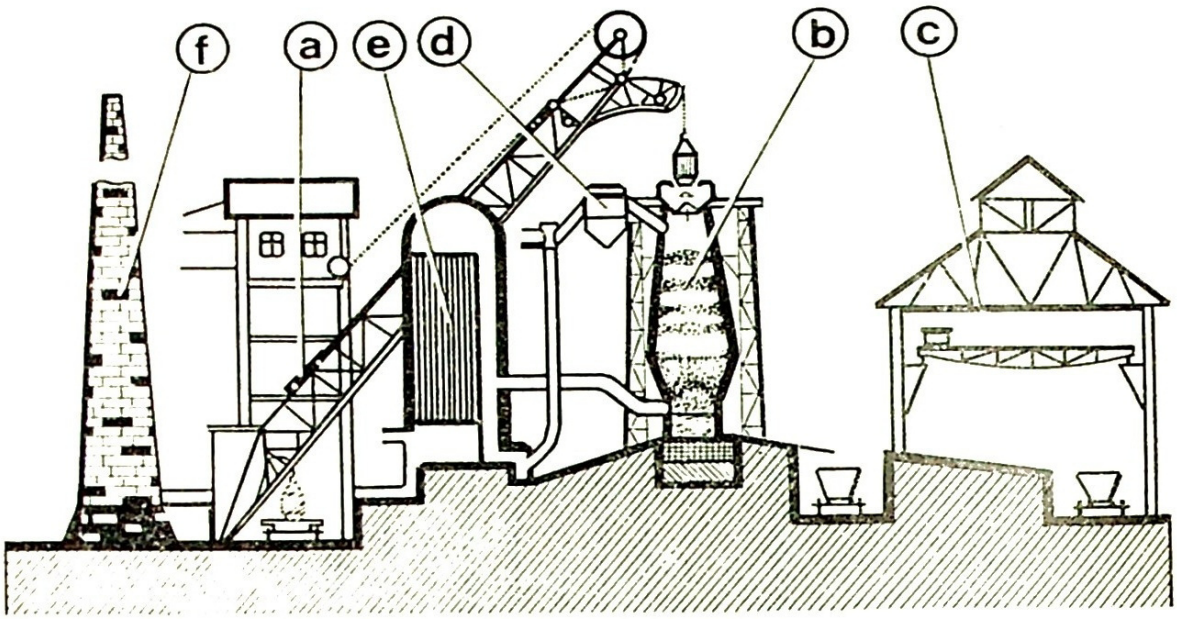


Fig. 78. Furnalul și instalațiile sale auxiliare.
a. Sistemul de încărcare; *b*. furnalul; *c*. hală pentru turnarea fontei; *d*. desprăfuitor; *e*. recuperator de căldură (cauper); *f*. coș pentru evacuarea în atmosferă a gazelor arse.

Fosforul și o parte din sulf se transformă în oxizi, P_2O_5 și respectiv SO_2. Restul de sulf formează cu varul sulfură de calciu, CaS, care trece în zgură. Pentoxidul de fosfor se combină cu varul dînd fosfat de calciu, $Ca_3(PO_4)_2$. Zgura formată, numită *făina lui Thomas*, conține mult fosfat de calciu și este întrebuințată ca îngrășămînt.

Procedeul Siemens-Martin, prin care se fabrică cele mai mari cantități de oțel, folosește ca oxidanți oxizii naturali de fer, cenușa de pirită și fierul

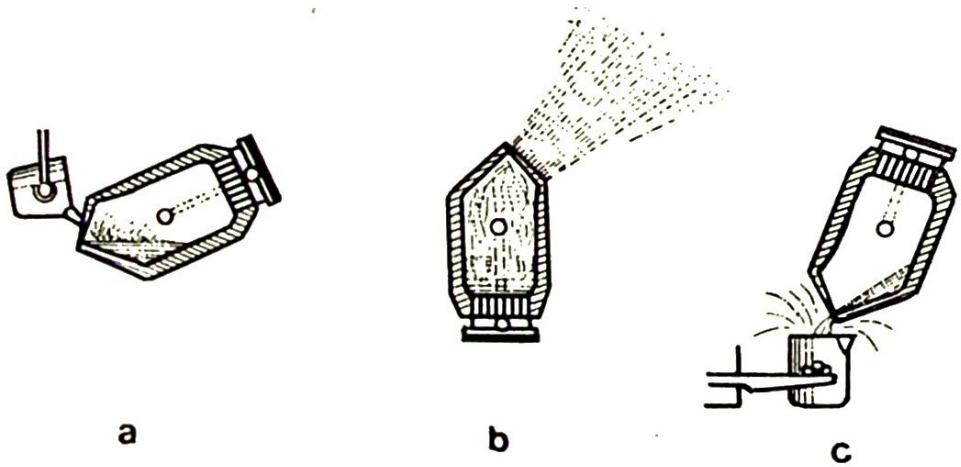


Fig. 79. Fabricarea oțelului după procedeul Bessemer:
a. Încărcarea convertizorului cu fontă topită; *b*. suflarea aerului; *c*. descărcarea oțelului topit.

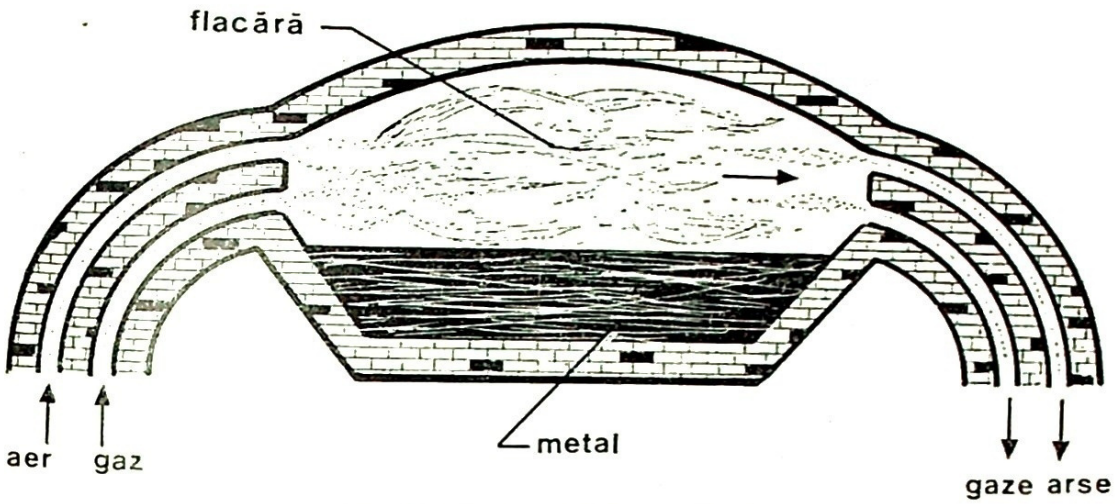


Fig. 80. Cuptorul Siemens-Martin.

vechi (care conține oxid, ca rugină). În acest caz, reacțiile nu mai sînt atît de exoterme, astfel că este nevoie de încălzire exterioară.

Cuptorul folosit este un cuptor cu vatră (vezi fig. 80), încălzit cu flacără de gaz de generator sau gaz de cocserie. Pentru a se putea realiza temperaturi ridicate (1 600—1 700°C), atît aerul cît și gazul combustibil sînt încălzite înainte de introducerea în cuptor. Cuptorul este căptușit fie cu material acid, fie cu material bazic, în funcție de compoziția fontei. În cazul fontei cu mult fosfor și sulf se adaugă și var, ca în procedeul Thomas.

Prelucrarea unei șarje în cuptorul Siemens-Martin durează 4—8 ore, astfel că este timp suficient pentru efectuarea de analize și pentru corectarea exactă a compoziției. Decarburarea poate fi foarte înaintată, fără pierderi de material ars, ajungîndu-se chiar pînă la fer practic pur.

Procedeele cu cuptor electric (de inducție sau cu arc) sînt mai costisitoare, însă evită contaminarea metalului cu impurități din combustibil. Ele permit o mai bună reglare a temperaturii și deci o mai bună dozare a elementelor neferoase. Oțelurile fabricate în cuptorul electric sînt așadar oțeluri de calitate superioară. Elaborarea oțelurilor aliate greu fuzibile, cum sînt oțelurile cu wolfram sau molibden, nu este posibilă decît în cuptoarele electrice, căci aici se pot atinge temperaturile ridicate necesare (peste 2 000°C).

Țara noastră are o puternică industrie siderurgică. Combinate mari siderurgice se găsesc la Hunedoara, Reșița, Galați.

Proprietăți fizice ale ferului și aliajelor sale. În stare pură, ferul este un metal lucios, alb-cenușiu, cu densitatea 7,86 g/cm^3. El are o duritate relativ mică, este maleabil și ductil. Expus timp îndelungat vibrațiilor sau temperaturilor înalte, ferul devine casant, sfărîmicios, din cauza modificării formelor cristaline. Conductibilitatea electrică a ferului pur este destul de mare.

Proprietățile ferului se pot modifica mult în funcție de conținutul de elemente străine. Cu cît ferul conține mai mult *carbon*, cu atît se topește

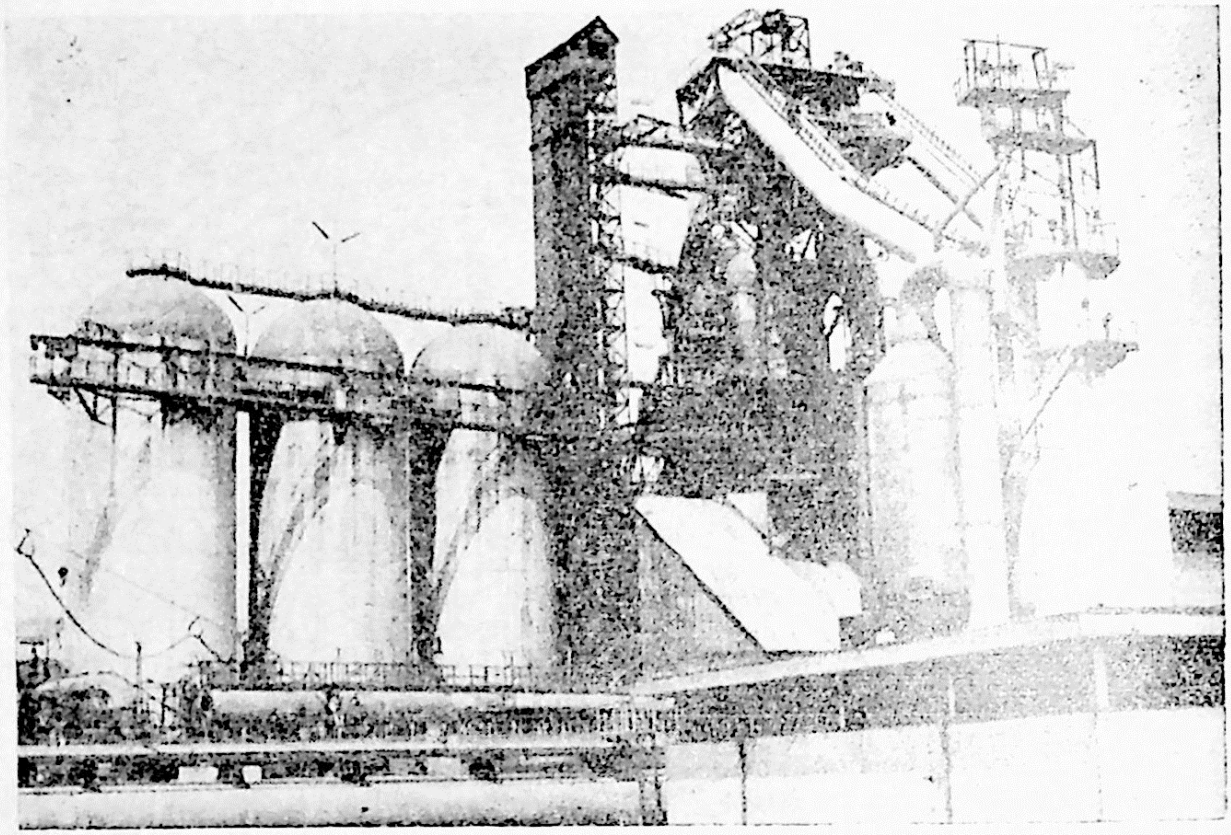


Fig. 81. Furnal. Combinatul siderurgic de la Hunedoara.

mai uşor. Punctul de topire al ferului pur este de 1 528°C, dar coboară la 1300—1400°C la oţel şi la 1150—1250°C la fontă.

Fonta topită se poate turna în condiţii bune, deoarece curge uşor şi umple bine golurile formelor. Oţelul se toarnă mai greu, fiind mai puţin fluid.

Duritatea şi rezistenţa ferului cresc pe măsură ce proporţia de carbon se măreşte. Fonta este dură şi casantă şi deci nu se poate prelucra prin forjare. Oţelurile bogate în carbon (cca 1,4%C) sînt dure, dar şi elastice, putînd servi la fabricarea de scule tăietoare. Pe măsură ce conţinutul de carbon al oţelurilor scade, se micşorează duritatea şi elasticitatea.

Siliciul influenţează favorabil degajarea gazelor din oţelul şi fonta topită, făcîndu-le mai fluide, astfel că piesele turnate sînt mai compacte. Rezistenţa şi duritatea fierului cresc o dată cu conţinutul lui în siliciu.

Fierul cu un conţinut de 10—15% siliciu, numit *fero-siliciu*, rezistă foarte bine atacului agenţilor chimici. Fero-siliciul nu poate fi forjat, dar în schimb poate fi turnat. El este foarte casant.

Sulful şi *fosforul* influenţează defavorabil proprietăţile mecanice ale oţelului şi, după cum s-a mai spus, trebuie îndepărtate în cursul fabricaţiei.

Manganul imprimă oţelului o bună rezistenţă mecanică. Totodată, oţelul cu mangan se poate suda foarte bine.

Cromul și *nichelul*, adăugate la oțel în proporții variabile, îi conferă acestuia rezistență mecanică și duritate, și de asemenea rezistență la atacul agenților chimici.

Vanadiul mărește rezistența și elasticitatea oțelului.

Molibdenul face ca oțelul să reziste bine la temperaturi ridicate și să se sudeze în condiții foarte bune.

Oțelurile cu *wolfram* sînt foarte dure și foarte rezistente la temperaturi ridicate. Ele sînt folosite la fabricarea de scule aşchietoare ce lucrează la viteze mari de tăiere și care se încălzesc deci puternic în timpul funcționării.

Proprietăți chimice ale ferului. Ferul este un metal cu reactivitate relativ mare. În stare fin divizată este piroforic, adică se aprinde spontan la aer. Încalzit la incandescență, în prezența aerului, arde dînd oxid fero-feric:

$$3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow \underset{\text{Oxid fero-feric}}{Fe_3O_4}$$

Reacția aceasta de ardere este folosită pentru tăierea tablelor groase de fier. În acest scop, tabla este încălzită la incandescență într-un punct, cu ajutorul unei flăcări de suflător cu acetilenă sau hidrogen. Se închide apoi robinetul gazului combustibil și se lasă să iasă doar un curent de oxigen. Deplasînd suflătorul, tabla este tăiată de curentul subțire de oxigen care arde metalul.

Aerul și umezeala corodează fierul, acoperindu-l cu un strat de rugină, cu formula aproximativă FeO(OH). Ruginirea fierului produce pagube foarte mari economiei naționale și de aceea combaterea ei este de mare însemnătate. (Despre ruginirea fierului și protejarea lui s-a vorbit mai înainte, la pag. 245.)

La cald, ferul reacționează energic cu clorul și cu sulful:

$$2\,Fe + 3\,Cl_2 \longrightarrow \underset{\text{Clorură ferică}}{2\,FeCl_3}$$

$$Fe + S \longrightarrow \underset{\text{Sulfură feroasă}}{FeS}$$

Despre carbura de fer, Fe_3C (cementita) și importanța ei s-a vorbit mai înainte.

În acizii diluați ferul se dizolvă ușor, degajînd hidrogen și formînd săruri feroase, de exemplu:

$$Fe + H_2SO_4 \longrightarrow \underset{\text{Sulfat feros}}{FeSO_4} + H_2$$

Este interesant faptul că față de acizii concentrați ferul manifestă *pasivitate*. Această proprietate face posibil transportul acizilor sulfuric și azotic concentrați în cisterne de fier.

Ferul dezlocuiește metalele mai puțin active din sărurile lor, de exemplu:

$$Fe + \underset{\text{Sulfat de cupru}}{CuSO_4} \longrightarrow Cu + FeSO_4$$

Compuși ai ferului. *Oxidul feros*, FeO, este o pulbere neagră.

Oxidul fero-feric, Fe_3O_4, cristale sau pulbere de culoare neagră, conține atît ioni Fe^{2+} cît și ioni Fe^{3+}. (În formula lui, doi atomi sînt trivalenți și unul bivalent.) El rezultă la arderea în aer a ferului.

Oxidul feric, Fe_2O_3, este o pulbere de culoare roșie. Calcinarea puternică îl face insolubil în acizi.

Hidroxidul feros, $Fe(OH)_2$, un precipitat alb, rezultă la tratarea sărurilor feroase cu hidroxid alcalin. În prezența aerului se colorează repede în verde închis și apoi în roșu-brun, oxidîndu-se la hidroxid feric. Este o bază slabă.

Hidroxidul feric, $Fe(OH)_3$ de culoare roșie-brună, este precipitat din sărurile ferice de către hidroxizii alcalini:

$$FeCl_3 + 3\ NaOH \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3\ NaCl$$

Acizii îl dizolvă, transformîndu-l în săruri ferice.

Sulfura feroasă, FeS, rezultă prin combinarea ferului cu sulful, sub forma unei mase cristaline negre. Este insolubilă în apă. Cu acizii diluați degajă hidrogen sulfurat, fiind folosită în laborator pentru prepararea acestui gaz:

$$FeS + 2\ HCl \longrightarrow H_2S + FeCl_2$$

Sulfatul feros, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (calaican) are, ca și alte săruri feroase, o culoare verzuie slabă. Este ușor solubil în apă.

Clorura ferică, $FeCl_3$, se obține în stare anhidră, sub formă de cristale negre-brune, prin reacția dintre fier și clor. Este puternic higroscopică; lăsată descoperită la aer absoarbe umezeala, dînd o soluție brună. Fiind sarea unui acid tare cu o bază slabă, clorura ferică este puternic hidrolizată.

În soluție apoasă diluată, sărurile ferice dau cu ionii de tiocianat, SCN^-, o coloratie roșie ca sîngele, datorită formării *tiocianatului feric*, solubil în apă:

$$FeCl_3 + 3\ \underset{\substack{\text{Tiocianat}\\\text{(rodanură)}\\\text{de potasiu}}}{KSCN} \longrightarrow Fe(SCN)_3 + 3\ KCl$$

Reacția aceasta este folosită în analiza chimică pentru identificarea ionului Fe^{3+}.

EXPERIENȚĂ. Se amestecă o soluție diluată de clorură ferică cu o soluție de tiocianat de potasiu sau amoniu. Se produce o colorație roșie asemănătoare cu cea a sîngelui.

Întrebuințările aliajelor și compușilor ferului. Ferul este un element de cea mai mare însemnătate pentru tehnică și pentru viața de toate zilele. El nu este utilizat în stare pură, însă aliajele sale au întrebuințări multiple.

Cele mai mari cantități de *fontă* și *oțel* sînt folosite în industria de construcții (schelete de oțel pentru clădiri, bare de oțel pentru beton armat etc.), construcții de mașini și utilaje industriale (piese și carcase pentru automobile, avioane și locomotive, mașini-unelte, pompe, motoare etc.). Șinele de cale ferată sînt făcute din oțel. Atît oțelul cît și fonta sînt folosite la fabricarea de conducte pentru transportul fluidelor (gaze și lichide). Multe aparate, vase și conducte folosite în industria chimică sînt fabricate din oțel inoxidabil, care rezistă la coroziunea prin agenți chimici. Este greu chiar și numai a trece în revistă utilizările fontei și oțelurilor, căci ele sînt nenumărate.

Oxidul feric este folosit ca pigment roșu („miniu de fier").

Sulfatul feros, unul dintre cei mai ieftini compuși anorganici, este obținut în cantități foarte mari din soluțiile rezultate la decaparea fierului. Din el se fabrică, prin calcinare la aer, oxidul feric. Sulfatul feros mai este folosit și la fabricarea cernelii.

Clorura ferică anhidră este utilizată drept catalizator în chimia organică.

EXERCIȚII

1. Explicați valența ferului pe baza structurii învelișului său exterior de electroni.

2. Se dizolvă în acid clorhidric o probă de 4,7 g fier, iar soluția rezultată este filtrată cantitativ pentru a fi separată de particulele de cărbune. În filtrat se adaugă puțin acid azotic care oxidează ionii de Fe^{2+} la ioni Fe^{3+}, apoi amoniac în exces. Precipitatul format este spălat bine prin decantare, filtrat și apoi calcinat. Rezultă 6,5 g de substanță solidă, roșie. *a.* Care este compusul rezultat final? *b.* Care este procentul de carbon din fier, presupunînd că nu mai sînt prezente alte elemente în afară de Fe și C? *c.* Cu ce varietate tehnică de fier avem de-a face?

3. *a.* Ce cantitate de oxid feric se poate obține teoretic dintr-o tonă de pirită?

b. Dar dintr-o tonă de siderită?

4. Scrieți ecuațiile principalelor procese chimice ce au loc în furnal.

5. Formulați reacția de hidroliză a clorurii ferice.

CAPITOLUL XXVI

ALTE METALE TRANZIȚIONALE

CUPRUL

Stare naturală. Principalele minereuri de cupru sînt sulfuri: *calcosina*, Cu_2S și *calcopirita*, $CuFeS_2$. Acestea se găsesc rareori în stare pură. De obicei sulfurile de cupru sînt amestecate cu alte sulfuri metalice, în special de fer.

Obținere. Pentru fabricarea cuprului, minereul este oxidat cu aer la temperatură ridicată („prăjire oxidantă"), o parte din sulfura de cupru trecînd în oxid cupros, Cu_2O. Acesta reacționează apoi cu restul de sulfură:

$$2\ Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6\ Cu + SO_2$$

În cursul acestui proces, ferul din minereu se transformă în oxizi care se combină cu SiO_2 adăugat, dînd silicați de fer ce trec în zgură.

Cuprul brut este purificat prin topire. Cupru foarte pur, așa cum este cerut de industria electrotehnică, se obține pe cale electrolitică. (Rafinarea electrolitică a fost descrisă mai înainte, la pag. 82.)

Proprietăți fizice. Cuprul (numit și *aramă*) este un metal lucios, de culoare roșie caracteristică. Se topește la 1 083°C. Densitatea lui este 8,9 g/cm^3.

Cuprul curat este un metal moale, ductil și maleabil. El se poate prelucra ușor prin ciocănire sau presare la rece, însă nu se poate turna și se sudează greu.

Conductibilitatea termică a cuprului este foarte mare, mult mai mare decît cea a altor metale uzuale. Conductibilitatea sa electrică este de asemenea foarte ridicată, însă scade mult din cauza impurităților. În electrotehnică, se folosește de aceea cupru foarte pur.

Proprietăți chimice. Cuprul formează două serii de combinații, unele în care are valența 1 (combinații *cuproase*), altele în care are valența 2 (combinații *cuprice*). Combinațiile cuprului bivalent sînt, în general, cele mai stabile.

La temperatura camerei cuprul metalic nu se combină cu oxigenul din aer. Umezeala și bioxidul de carbon îl atacă însă lent, acoperindu-l cu un strat de carbonat bazic de cupru (cocleală), de culoare verde. La încălzire puternică în prezența aerului, cuprul se transformă în oxid cupric, CuO, negru.

Cuprul metalic se combină ușor cu halogenii și cu sulful, la încălzire cu aceste elemente.

În seria potențialelor electrice (vezi pag. 238), cuprul este situat după hidrogen. De aceea cuprul nu reacționează cu acizii tari, în soluție apoasă, cu degajare de hidrogen. Cuprul nu reacționează decît cu acizii care îl pot oxida; reacțiile acestea au loc numai cu acizi concentrați. Un exemplu este reacția cuprului cu acidul sulfuric. Pentru o mai bună înțelegere formulăm procesul acesta sub forma a două reacții parțiale. În prima cuprul este oxidat la oxid cupric, iar acidul sulfuric (derivat de sulf hexavalent) este redus la bioxid de sulf (derivat de sulf tetravalent). Oxidul cupric firește nu poate fi izolat fiindcă reacționează cu acidul sulfuric dînd sulfatul de cupru:

Reacții parțiale:

$$Cu + H_2SO_4 \longrightarrow CuO + SO_2 + H_2O$$
$$CuO + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

Reacția globală:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

EXPERIENȚĂ. Peste o bucată de sîrmă de cupru aflată într-o eprubetă se toarnă cîțiva cm^3 de acid sulfuric concentrat. Se încălzește ușor eprubeta la flacără; începe să se degaje un gaz. La gura eprubetei se simte mirosul înecăcios al bioxidului de sulf. O bucată de hîrtie de turnesol, umezită, ținută la gura eprubetei (fără însă a o atinge), se colorează în roșu.

Combinații ale cuprului. Oxidul cupros, Cu_2O, este o pulbere roșie, insolubilă în apă.

Oxidul cupric, CuO, o pulbere neagră, poate fi redus la metal de către hidrogen sau cărbune, la încălzire:

$$CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$$

Hidroxidul de cupru, $Cu(OH)_2$, un precipitat albastru amorf, se obține la tratarea cu baze a soluțiilor de săruri cuprice:

$$CuSO_4 + 2\ NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 + Na_2SO_4$$

La încălzire, chiar suspendat în soluția apoasă în care se formează, hidroxidul de cupru pierde apă trecînd în oxid cupric:

$$Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$$

Hidroxidul de cupru este solubil în amoniac, cu care formează o combinație complexă, *hidroxidul tetramino-cupric* $[Cu(NH_3)_4]\ (OH)_2$, colorată intens în albastru.

EXPERIENȚĂ. *a.* Peste o soluție de sulfat de cupru aflată într-o eprubetă se toarnă o soluție de hidroxid de sodiu. Se formează un precipitat albastru de hidroxid de cupru. Se încălzește eprubeta în flacără. Precipitatul își schimbă culoarea în negru, din cauza formării de oxid cupric.

b. Se adaugă puțină soluție de amoniac unei suspensii de hidroxid de cupru preparat ca mai înainte. Precipitatul se dizolvă, soluția colorîndu-se în albastru intens.

Sulfatul de cupru, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ („piatra vînătă"), formează cristale mari albastre, solubile în apă. Culoarea se datorează ionului complex $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$. La încălzire ușoară, sulfatul de cupru pierde apă, trecînd într-un monohidrat alb, $CuSO_4 \cdot H_2O$.

EXPERIENȚĂ. Se încălzește în flacără o eprubetă ce conține cîteva cristale albastre de sulfat de cupru. Substanța se topește, apoi începe să piardă apă, devenind albă. Se lasă eprubeta să se răcească, apoi se adaugă cîteva picături de apă. Culoarea albastră revine.

Clorura cuprică, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, formează cristale de culoare albastră-verde, solubile în apă. Clorura cuprică, ca și alți compuși volatili ai cuprului, colorează flacăra în verde.

EXPERIENȚĂ. Un fir de nichelină, pregătit ca în experiența de la pagina 250, sau mai bine un bastonaș de oxid de magneziu, este înmuiat într-o soluție de clorură cuprică și introdus în flacăra incoloră a unui bec de gaz. Flacăra se colorează în verde.

Flacăra este colorată și de un fir de cupru înmuiat în acid clorhidric.

Întrebuințări. Cuprul este unul dintre metalele cele mai importante pentru tehnică. *Cuprul* pur (electrolitic) este întrebuințat în electrotehnică drept conductor electric. Din cupru se fac vase (cazane, căldări etc.) apreciate datorită transmisiei de căldură bune a acestui metal și datorită rezistenței sale relativ mari față de acizii slabi, cum sînt acizii organici din alimente.

Aliajele cuprului sînt mult utilizate. Aliajul cuprului cu staniul se numește *bronz*. Bronzul are o rezistență mecanică mai bună decît cuprul curat. Pe de altă parte el se toarnă bine și se prelucrează ușor, astfel că poate fi folosit pentru confecționarea multor piese de mașini. Bronzul din care se toarnă statuile și alte obiecte de artă conține și proporții reduse de zinc și plumb.

Sub numele de *bronzuri de aluminiu* se fabrică diferite aliaje ale cuprului cu aluminiul. Acestea sînt mai ieftine decît bronzul propriu-zis, așa că sînt folosite din ce în ce mai mult în tehnică.

Alamele, aliajele cuprului cu zincul, sînt dure și relativ rezistente la coroziune. Din alame se confecționează piese pentru instrumente de măsură și control. Alama cu cca. 50% Cu se folosește ca material pentru sudura pieselor de cupru sau fier.

Nichelina și *constantanul*, aliaje de cupru cu nichel, avînd conductibilitate electrică scăzută, sînt utilizate pentru confecționarea de rezistențe electrice.

Dintre compușii cuprului, cea mai mare însemnătate practică o are *sulfatul de cupru*, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Sulfatul de cupru este utilizat ca electrolit

în băile de cuprare. Soluția de sulfat de cupru amestecată cu lapte de var formează așa-numita „zeamă bordeleză", cu care se stropește vița-de-vie pentru a se combate mana.

ARGINTUL

Stare naturală. Argintul se găsește în natură atît în stare liberă, cît și combinat ca sulfură, Ag_2S, de obicei amestecată cu sulfurile altor metale, în special cu sulfura de plumb.

Proprietăți fizice. Argintul este un metal alb, lucios, cu punct de topire 960°C și densitate 10,5 g/cm³. Este foarte ductil. Dintre toate metalele, argintul are cea mai mare conductibilitate electrică și termică.

În stare topită, argintul dizolvă oxigen, pe care îl elimină la solidificare. Din această cauză argintul nu poate fi turnat în forme. Aliajele lui se pot prelucra însă în acest fel.

Proprietăți chimice. Argintul este un metal cu reactivitate chimică redusă. În compușii săi stabili el are valența 1.

Argintul nu se combină cu oxigenul, dar are o mare afinitate pentru sulf. Hidrogenul sulfurat umed înnegrește la aer argintul, acoperindu-l cu un strat subțire de sulfură, Ag_2S.

Acizii oxidanți, ca acidul sulfuric și acidul azotic, dizolvă argintul:

$$6\ Ag + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Ag_2O + 2\ NO + H_2O$$

$$Ag_2O + 2\ HNO_3 \longrightarrow 2\ AgNO_3 + H_2O$$

$$3\ Ag + 4\ HNO_3 \longrightarrow 3\ AgNO_3 + NO + 2\ H_2O$$

Compuși ai argintului. *Oxidul de argint*, Ag_2O, negru-brun, precipită din soluția unei sări solubile de argint, la tratare cu o bază:

$$2\ AgNO_3 + 2\ NaOH \longrightarrow Ag_2O + 2\ NaNO_3 + H_2O$$

Intermediar se formează probabil hidroxidul de argint, AgOH, care însă nu se poate izola. Deși insolubil în apă, oxidul de argint are, în suspensie apoasă, reacție bazică.

Azotatul de argint, $AgNO_3$, formează cristale albe, fără apă de cristalizare, solubile în apă. Metalele mai active pot dezlocui argintul din azotat:

$$2\ AgNO_3 + 2\ Hg \longrightarrow Hg_2(NO_3)_2 + 2\ Ag$$

EXPERIENȚĂ. Într-o soluție de azotat de argint se adaugă o picătură de mercur. Argintul metalic format este dizolvat de mercur, cu care formează un amalgam.

Clorura, *bromura* și *iodura de argint*, AgCl, AgBr și AgI, sînt complet insolubile în apă. Acești compuși se precipită la tratarea cu ioni Cl^-, Br^-, respectiv I^-, a unei soluții ce conține ioni Ag^+. Această reacție, foarte sensibilă, servește ca reacție de recunoaștere atît pentru ionii de argint cît și pentru ionii de halogen. Clorura este albă, bromura gălbuie, iar iodura galbenă.

Expuse la lumină, halogenurile de argint se descompun în elemente. Clorura de argint este cea mai puțin sensibilă la acțiunea luminii.

EXPERIENȚĂ. Se prepară, în trei eprubete diferite, clorură, bromură și iodură de argint amestecînd soluție de azotat de argint cu soluție de halogenură alcalină. Se lasă eprubetele la lumină. Iodura și bromura de argint încep să se înnegrească repede, datorită argintului fin divizat pus în libertate.

Tehnica fotografierii se bazează pe descompunerea fotochimică a halogenurilor de argint. Filmul și hîrtia fotografică au la suprafață un strat subțire de suspensie de AgBr (sau AgBr și AgCl) în gelatină. La iluminare, se produce o descompunere a halogenurii de argint, cu formarea unor particule de argint extrem de mici și foarte rare și, de aceea, invizibile cu ochiul liber. Numărul acestor particule este proporțional cu intensitatea iluminării. Se produce astfel în stratul sensibil o *imagine latentă*, invizibilă.

Pentru a face să apară imaginea vizibilă, filmul este supus operației de *developare*, ce constă în tratarea cu un agent reducător. Se folosesc agenți reducători organici în soluții slab bazice. În aceste condiții se formează argint metalic în jurul particulelor de argint ale imaginii latente (aceste particule joacă rolul de centre de cristalizare). Stratul sensibil se înnegrește în părțile care au fost iluminate și anume cu atît mai intens cu cît iluminarea a fost mai puternică.

Cînd se ajunge la gradul de înnegrire dorit, se efectuează operația de *fixare*, prin tratare cu o soluție de tiosulfat de sodiu ($Na_2S_2O_3$). Tiosulfatul dizolvă bromura de argint neimpresionată (nedescompusă de lumină). Argintul metalic rămîne, firește, nedizolvat. Se obține astfel o imagine numită *negativă*, în care părțile luminoase ale obiectului fotografiat apar negre, iar cele întunecoase transparente.

Pentru a se obține imaginea *pozitivă*, adică fotografia, se procedează la *copierea* negativului. Acesta este aplicat peste o hîrtie acoperită cu un strat de bromură de argint suspendată în gelatină ca la filmul inițial. După o scurtă iluminare, hîrtia este developată și fixată în același mod ca negativul.

Întrebuințări. Datorită rezistenței sale la coroziune, argintul este utilizat, în aliaj de obicei cu cupru, pentru confecționarea de bijuterii și obiecte de artă. El este folosit de asemenea pentru acoperirea prin electroliză a suprafeței unor obiecte din metale comune (argintare) și pentru fabricarea oglinzilor.

Cea mai mare cantitate de argint produsă în prezent este consumată de industria fotografică.

AURUL

Stare naturală. Aurul se găsește în natură aproape numai ca metal liber, însoțind cuarțul și unele sulfuri.

Aurul se extrage, din minereurile care îl conțin, prin macerare cu o soluție concentrată de cianură de sodiu cu care formează, în prezența aerului, un complex solubil în apă. Aurul este pus apoi în libertate din acest complex prin electroliză sau prin dezlocuire cu granule de zinc.

Proprietăți. Aurul este un metal galben, cu densitate neobișnuit de mare, anume 19,3 g/cm³. Se topește la 1 063°C. Este moale și extraordinar de ductil și malcabil.

Aurul este inert față de aer și apă. Halogenii uscați nu atacă aurul la rece. El este de asemenea inert față de acizi, atît diluați cît și concentrați, precum și față de baze. Aurul se dizolvă însă într-un amestec de acid azotic și acid clorhidric (așa-numita apă regală). Se formează *acidul cloroauric*, $H(AuCl_4)$.

Aurul este precipitat din compușii săi chiar de către agenți reducători foarte slabi. Toate combinațiile aurului se descompun la încălzire, dînd aur metalic.

Întrebuințări. Aurul este un metal prețios. El este folosit pentru confecționarea de bijuterii și în dentistică. În acest scop se folosesc aliaje, în special cu cupru, căci aurul pur este prea moale. Concentrația de aur în aceste aliaje este exprimată în *carate*. Aurul curat are 24 de carate. Aliajul de 18 carate conține 75% aur, cel de 14 carate 58,5% aur etc.

ZINCUL

Stare naturală. Minereurile de zinc cele mai importante sînt *blenda* ZnS și *smithsonita*, $ZnCO_3$.

Obținere. Zincul se fabrică prin reducerea cu cărbune a oxidului său:

$$ZnO + C \xrightarrow{1000°C} Zn + CO$$

Zincul care se formează în această reacție se purifică prin distilare în retorte mari de material ceramic.

Pentru obținerea oxidului de zinc, blenda este prăjită, iar smithsonita calcinată:

$$2\ ZnS + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ ZnO + 2\ SO_2$$

$$ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$$

Proprietăți. Zincul este un metal cenușiu-albăstrui, relativ moale, totuși mai tare decît plumbul. Are p.t. 420°C și p.f. 906°C. Luciul în tăietura proaspătă dispare repede din cauza formării unui strat subțire de oxid; acesta apără metalul de oxidarea în adîncime.

Zincul este un metal reactiv. El se combină cu halogenii, cu oxigenul, cu sulful, dînd compuși în care are valența 2, de ex.:

$$Zn + S \longrightarrow \underset{\text{Sulfură de zinc}}{ZnS}$$

Zincul are proprietăți amfotere, dizolvîndu-se atît în acizi cît și în baze:

$$Zn + 2\,HCl \longrightarrow \underset{\text{Clorură de zinc}}{ZnCl_2} + H_2$$

$$Zn + NaOH + 2\,H_2O \longrightarrow \underset{\text{Zincat de sodiu}}{Na[Zn(OH)_3]} + H_2$$

Întrebuințări. Zincul este folosit pentru protejarea tablei de fier împotriva ruginirii (vezi pag. 245), pentru obținerea alamei, pentru fabricarea pilelor electrice (vezi pag. 238) și ca reducător chimic.

Compuși ai zincului. *Oxidul de zinc*, ZnO, o pulbere albă, insolubilă în apă, este folosit ca pigment în vopsele („alb de zinc") și în ceramică și ca material de umplutură pentru cauciuc.

Sulfura de zinc, ZnS, este substanța fluorescentă de pe ecranele de televiziune.

MERCURUL (HIDRARGIRUL)

Stare naturală. Mercurul apare în natură în stare elementară și ca *cinabru*, HgS, un mineral de culoare roșie.

Proprietăți. Mercurul este singurul metal lichid la temperatura camerei. El se solidifică la —39°C și fierbe la 357°C. Chiar în condițiile obișnuite el emite vapori, care sînt toxici, astfel că trebuie păstrat în vase închise și manipulat cu precauție.

Densitatea mercurului este mare, anume 13,5 g/ml.

Mercurul formează aliaje, numite *amalgame*, cu multe metale cum ar fi Na, K, Mg, Al, Cu, Ag. Amalgamarea se produce prin simplul contact al metalelor la rece. Fierul nu se amalgamează. Amalgamele cu conținut mic de metal străin sînt lichide.

Reactivitatea chimică a mercurului este destul de redusă.

Compuși ai mercurului. Mercurul formează două serii de combinații: *mercuroase*, în care este monovalent, și *mercurice*, în care este bivalent. În cele dintîi, monovalența mercurului este doar formală, căci cationul este format din doi atomi legați unul de altul, $^{+}Hg—Hg^{+}$; de aceea ionul mercuros este notat Hg_2^{2+}.

Clorura mercuroasă, Hg_2Cl_2, numită și *calomel*, se obține prin încălzirea clorurii mercurice, $HgCl_2$, cu Hg.

Clorura mercurică, $HgCl_2$ sau *sublimatul*, se obține cel mai ușor prin combinarea directă a mercurului cu clorul. Formează cristale albe greu solubile în apă, dar ușor solubile într-o soluție de NaCl cu care formează un complex.

Oxidul mercuric, HgO, se prezintă în două forme, una roșie, alta galbenă. Prima se obține prin încălzirea îndelungată a mercurului metalic, la aer:

$$2\ Hg + O_2 \longrightarrow 2\ HgO$$

Forma galbenă a oxidului de mercur se obține din soluții apoase ale unor combinații mercurice, prin tratare cu hidroxizi alcalini. Se precipită direct oxidul galben (nu se cunoaște un hidroxid).

Sulfura mercurică, HgS, există în două forme cristaline diferite. Forma roșie, *cinabrul*, menționată mai sus, se găsește în natură. Forma neagră se depune sub formă de precipitat insolubil în acizii tari (de ex. HCl), cînd se introduce un curent de hidrogen sulfurat în soluția apoasă, acidă, a unei sări mercurice, de ex.:

$$HgCl_2 + H_2S \longrightarrow HgS + 2\ HCl$$

Compușii mercurului sînt foarte toxici, atît pentru organismele superioare, cît și pentru microorganisme. Unii dintre ei se utilizează de aceea ca dezinfectanți.

Întrebuințări. Mercurul se utilizează mult în aparate de măsură (termometre, barometre). Unele amalgame servesc în dentistică.

Mulți compuși ai mercurului, în special compuși organici, sînt folosiți în agricultură pentru combaterea dăunătorilor.

EXERCIȚII

1. Să se formuleze reacția dintre cupru și acid azotic, știind că produsul de reducere al reacției este oxidul de azot, NO.

2. Imaginați un procedeu de separare în soluție a ionilor Fe^{3+} de ionii Cu^{2+}.

3. O soluție ce conține 3,4 g azotat de argint este tratată cu 10 g mercur. Ce procent de argint conține amalgamul format?

4. Formulați reacția dintre azotatul mercuric aflat în soluție, și hidroxidul de sodiu.

CAPITOLUL XXVII

SEPARAREA ȘI IDENTIFICAREA CATIONILOR METALELOR*

Grupe analitice. Una din problemele importante ale chimiei analitice este identificarea cationilor de diferite metale, aflați împreună într-o soluție. În capitolele precedente am văzut că metalele dau reacții specifice, cu ajutorul cărora pot fi recunoscute. Reactivii care servesc pentru recunoașterea unui anumit metal pot să reacționeze (asemănător sau diferit) și cu cationii altor metale, ce se găsesc în amestec, astfel că identificarea este dificilă sau chiar imposibilă. În alte cazuri, o anumită reacție de recunoaștere pur și simplu nu se mai produce dacă sînt de față și alți cationi. Înainte de a proceda la identificarea cationilor metalelor este deci nevoie ca aceștia să fie separați unii de alții.

În practică, soluția ce conține cationii necunoscuți, firește alături de niște anioni, este tratată cu un reactiv care precipită o grupă de cationi numită *grupă analitică*. Precipitatele sînt separate de restul soluției, prin filtrare, iar filtratul este tratat cu un alt reactiv, care precipită o altă grupă de ioni (o altă grupă analitică). Operațiile acestea se repetă pînă ce toți cationii sînt separați în grupe analitice. În cadrul fiecărei grupe analitice, ionii sînt separați în grupe mai mici, apoi izolați individual și identificați.

Există mai multe metode de separare și identificare a ionilor metalelor. În cele ce urmează vom descrie una din aceste metode, ce folosește patru reactivi de grupă, anume:

acidul clorhidric, HCl;
hidrogenul sulfurat, H_2S;
sulfura de amoniu, $(NH_4)_2S$;
carbonatul de amoniu, $(NH_4)_2CO_3$.

Cu ajutorul acestor patru reactivi, cationii sînt separați în patru grupe. În filtratul final rămîn cationii metalelor alcaline și ionul de magneziu, Mg^{2+}, pentru care nu s-a găsit un reactiv comun, de grupă.

Înainte de a se trece la precipitarea unei grupe se face o încercare preliminară, tratînd o porțiune mică din soluție cu reactivul de grupă. Dacă

---

* Materialul cuprins în acest capitol va fi folosit în cadrul cercurilor de chimie.

nu se obține nici un precipitat, se procedează la analizarea grupei următoare, bineînțeles dacă o altă încercare preliminară arată prezența acesteia.

Grupa acidului clorhidric. Această primă grupă cuprinde următorii cationi:

$$Hg_2^{2+},\ Ag^+,\ Pb^{2+}.$$

Acești cationi sînt precipitați sub formă de cloruri:

$$\underset{\text{albă}}{Hg_2Cl_2},\ \underset{\text{albă}}{AgCl},\ \underset{\text{albă}}{PbCl_2}.$$

În soluția de analizat se adaugă treptat, cu agitare, HCl diluat (7%) pînă ce nu se mai formează precipitat. Acest lucru se verifică lăsînd precipitatul să se depună și adăugînd apoi în soluția limpede 1—2 picături de HCl.

Precipitatul este filtrat și adus într-o capsulă. (Soluția filtrată se păstrează pentru a se continua analiza). Se adaugă în capsulă puțină apă și se fierbe. Clorura de plumb, a cărei solubilitate crește mult cu temperatura, se va dizolva. Soluția se filtrează fierbinte, iar într-o porțiune din ea se adaugă H_2SO_4, cu care se identifică plumbul ca $PbSO_4$, un precipitat alb, sau KI care dă PbI_2, galben.

Pentru a se trece la identificarea ionilor Hg_2^{2+} și Ag^+, precipitatul de Hg_2Cl_2 și AgCl trebuie purificat de $PbCl_2$. El este spălat cu apă fierbinte, pe filtru, pînă ce în filtrat nu se mai găsește plumb (reacție negativă cu H_2SO_4 sau KI). Se adaugă apoi pe filtru amoniac, iar filtratul se trece înapoi peste filtru, de cîteva ori. Argintul trece în filtrat sub formă de sare complexă, $[Ag(NH_3)_2]^+Cl^-$, solubilă. Se acidulează cu acid azotic care descompune complexul, precipitînd clorura de argint albă.

Clorura mercuroasă de pe filtru reacționează cu amoniacul dînd cloroamidură mercurică, $ClHgNH_2$, o substanță albă insolubilă, și mercur metalic fin divizat, negru. Înnegrirea precipitatului de pe filtru indică deci prezența ionului Hg_2^{2+}.

Grupa hidrogenului sulfurat. Dintre cationii metalelor învățate, această grupă cuprinde:

$$Hg^{2+},\ Pb^{2+},\ Cu^{2+},\ Sn^{2+},\ Sn^{4+}.$$

Din cauza relativei solubilități a clorurii de plumb, cationul Pb^{2+} nu este precipitat în întregime de către reactivul primei grupe, HCl, și trece parțial în grupa a doua.

Grupa este separată ca sulfuri insolubile:

$$\underset{\text{neagră}}{HgS},\ \underset{\text{neagră}}{PbS},\ \underset{\text{neagră}}{CuS},\ \underset{\text{brună}}{SnS},\ \underset{\text{galbenă}}{SnS_2}.$$

În soluția rămasă de la filtrarea clorurilor din prima grupă analitică, aflată într-un pahar Erlenmeyer, se adaugă mai întîi HCl diluat, anume

cîte un ml HCl 7% la 5 ml soluție. Prin soluție se barbotează apoi un curent slab de hidrogen sulfurat (produs într-un aparat Kipp), pînă ce lichidul de deasupra precipitatului rămîne limpede. Operația aceasta se execută în nișă, căci hidrogenul sulfurat în concentrație mare are acțiune toxică.

Se agită puțin conținutul paharului și se lasă să stea cîteva minute. Se diluează apoi cu volumul dublu de apă, se încălzește la 60—70°C și se barbotează din nou hidrogen sulfurat, pînă ce soluția se răcește. Precipitatul format se filtrează.

Unele substanțe oxidante, aflate în soluția de analizat, pot determina formarea de sulf elementar, insolubil, care poate fi confundat cu precipitatele de sulfuri. Pentru a verifica prezența sulfului, o porțiune mică de precipitat este calcinată ușor; sulful dispare prin ardere.

Operația următoare de separare se bazează pe proprietatea hidroxidului de sodiu de a dizolva sulfurile de staniu. Se face întîi o încercare prealabilă încălzind o porțiune din precipitat cu NaOH 10%. Se filtrează soluția de reziduu, iar filtratul se acidulează cu HCl diluat. Apariția unui precipitat indică prezența staniului. În acest caz se tratează într-o capsulă întreaga cantitate de precipitat de sulfuri cu soluție de NaOH și se încălzește, fără să se ajungă la fierbere, agitînd cu o baghetă. Se filtrează. Reziduul, spălat pe filtru cu apă fierbinte, este păstrat pentru a căuta Hg^{2+}, Cu^{2+} și Pb^{2+}. În filtrat se caută staniul.

Filtratul este acidulat cu acid acetic; se formează un precipitat de sulfură de staniu care este filtrat și redizolvat în HCl 1 : 1 (o parte HCl concentrat la o parte apă). O porțiune din soluția astfel obținută este tratată cu o soluție de clorură mercurică, $HgCl_2$. Ionul Sn^{2+} reduce clorura mercurică la clorură mercuroasă, Hg_2Cl_2, un precipitat alb. (Hg_2Cl_2 se reduce apoi, mai lent, la mercur metalic, negru.) Dacă reacția cu $HgCl_2$ este negativă înseamnă că staniul se găsește ca Sn^{4+}.

Precipitatul de sulfuri care nu s-a dizolvat în soluție de NaOH este încălzit ușor, într-o capsulă, cu acid azotic 1:1. Acesta dizolvă CuS și PbS, dar lasă neatacată HgS. Soluția se filtrează la cald și se tratează apoi cu H_2SO_4 care precipită plumbul ca $PbSO_4$, alb. După filtrarea sulfatului de plumb se adaugă amoniac; colorarea în albastru a soluției se datorează ionului complex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Pentru a dizolva sulfura de mercur, HgS, aceasta se încălzește într-o capsulă cu puțină apă regală (o parte HNO_3 concentrat la trei părți HCl concentrat). Se evaporă soluția la sec; iar reziduul, constituit din $HgCl_2$, este dizolvat în apă. La o porțiune din soluția de $HgCl_2$ se adaugă cîteva picături de soluție de clorură stanoasă, $SnCl_2$. Formarea unui precipitat alb de Hg_2Cl_2, care se reduce mai departe la mercur metalic negru, dovedește prezența ionului Hg^{2+} în soluția de analizat.

Grupa sulfurii de amoniu. Dintre cationii metalelor învățate, în grupa aceasta intră:

$$Fe^{2+},\ Fe^{3+},\ Al^{3+},\ Zn^{2+}.$$

Reactivul de grupă, care este sulfura de amoniu, îi precipită sub formă de sulfuri, cu excepţia aluminiului a cărui sulfură este hidrolizată cantitativ la hidroxid:

$$\underset{\text{neagră}}{FeS},\ \underset{\text{neagră}}{Fe_2S_3},\ \underset{\text{alb}}{Al(OH)_3},\ \underset{\text{albă}}{ZnS}.$$

Dacă din soluţia de analizat s-a precipitat anterior grupa hidrogenului sulfurat, atunci ionul Fe^{3+} a fost redus la Fe^{2+} de către acest reactiv. Trebuie notat faptul că analiza grupei sulfurii de amoniu nu poate fi efectuată în prezenţa acizilor organici şi a acidului fosforic (ionul PO_4^{3-}).

Soluţia rămasă după filtrarea sulfurilor din grupa anterioară se tratează cu clorură de amoniu, se încălzeşte la fierbere şi se saturează cu hidrogen sulfurat. Se adaugă apoi amoniac pînă ce mirosul acestuia persistă, şi se barbotează iarăşi hidrogen sulfurat. Precipită compuşii arătaţi mai înainte. Dacă la sfîrşit nu se mai simte mirosul amoniacului, se mai adaugă acest reactiv. Se agită suspensia, se încălzeşte, apoi se filtrează la cald.

Precipitatul se spală pe filtru cu soluţie de clorură de amoniu şi sulfură de amoniu, apoi se trece într-o capsulă unde se agită la rece cu HCl 10%, pînă ce nu se mai degajă hidrogen sulfurat. Se adaugă soluţiei 1 ml HNO_3 concentrat şi se încălzeşte; ionul Fe^{2+} este oxidat la Fe^{3+}. Soluţia se tratează apoi cu exces de NaOH 30%, se încălzeşte cca 2 minute şi se filtrează. Precipitatul format este $Fe(OH)_3$. În filtrat trec aluminiul şi zincul sub formă de ioni complecşi, $[Al(OH_4)]^-$ şi $[Zn(OH)_4]^{2-}$.

O porţiune din precipitat este dizolvată în HCl diluat. Se adaugă o picătură de soluţie de ferocianură de potasiu, $K_4[Fe(CN)_6]$, care dă cu ionul Fe^{3+} o coloraţie albastră datorită formării de ferocianură ferică, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$. Ionul Fe^{3+} poate fi recunoscut şi cu rodanură de potasiu, KSCN, cu care dă coloraţia roşie cunoscută.

Filtratul este acidulat treptat cu HCl pînă ce precipitatul format la un moment dat se redizolvă. Se adaugă amoniac în exces. Aluminiul precipită ca $Al(OH)_3$ care este filtrat. În soluţia amoniacală trece ionul complex $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$. La acidulare cu acid acetic şi barbotare de hidrogen sulfurat precipită sulfura de zinc, ZnS, albă.

Grupa carbonatului de amoniu. Această grupă analitică cuprinde ionii:

$$Ca^{2+},\ Sr^{2+},\ Ba^{2+},\ Ra^{2+}.$$

În cele ce urmează vom presupune că în soluţie se găsesc doar ionii de Ca^{2+} şi Ba^{2+}. Reactivul de grupă, în prezenţă de amoniac şi clorură de amoniu, îi precipită sub formă de carbonaţi:

$$\underset{\text{alb}}{CaCO_3},\ \underset{\text{alb}}{BaCO_3}.$$

Clorura de amoniu este necesară pentru a împiedica precipitarea hidroxidului de magneziu, $Mg(OH)_2$. Trebuie evitat însă un exces de ioni de amoniu căci în acest caz nu mai precipită nici carbonaţii de calciu şi bariu.

Soluţia rămasă de la filtrarea precipitatelor grupei anterioare se concentrează la volum mic, prin fierbere. Se adaugă apoi amoniac şi soluţie de carbonat de amoniu. Se încălzeşte cîteva minute suspensia formată şi se filtrează.

Dacă în soluţia de analizat nu s-au găsit cationi din grupa sulfurii de amoniu şi se foloseşte deci soluţia rămasă de la analiza grupei hidrogenului sulfurat, aceasta trebuie concentrată pînă la volum foarte mic, aproape de sec, pentru a îndepărta acidul clorhidric şi hidrogenul sulfurat. Se reia cu apă, se adaugă amoniac şi puţină clorură de amoniu, apoi se efectuează precipitarea cu carbonat de amoniu.

Precipitatul de carbonaţi este dizolvat în acid acetic, iar soluţia este tratată cu cromat de potasiu, K_2CrO_4, sau cu acetat de sodiu şi bicromat de potasiu, $K_2Cr_2O_7$. Precipită cromatul de bariu, $BaCrO_4$, galben, care este filtrat. În soluţia rămasă calciul se recunoaşte cu ajutorul oxalatului de amoniu, $NH_4^+[^-OOC—COO^-]NH_4^+$, cu care dă un precipitat alb de oxalat de calciu Ca^{2+} $[^-OOC—COO^-]$.

Grupa magneziului şi a metalelor alcaline. În grupa aceasta rămîn cationi care nu au un reactiv comun pentru precipitare:

$$Mg^{2+},\ Na^+,\ K^+.$$

Filtratul rămas de la analizarea grupei anterioare este evaporat la sec. Reziduul este dizolvat în apă sau, dacă este nevoie, în acid clorhidric. Soluţia rezultată este împărţită în două porţiuni: una pentru căutarea magneziului, iar cealaltă pentru căutarea metalelor alcaline.

Prima porţiune este tratată cu amoniac şi cu soluţie de fosfat disodic, Na_2HPO_4. În prezenţa cationului Mg^{2+} se formează un precipitat alb, cristalin, de fosfat de amoniu şi magneziu, NH_4MgPO_4. Dacă magneziul se găseşte în concentraţie mică, precipitatul apare după un timp mai îndelungat.

Soluţia pentru căutarea metalelor alcaline trebuie purificată în prealabil de cationii Mg^{2+} şi NH_4^+. Pentru aceasta ea este tratată cu hidroxid de bariu, $Ba(OH)_2$, care precipită hidroxidul de magneziu, $Mg(OH)_2$. Dacă în soluţie se găsesc ioni SO_4^{2-} atunci se formează şi sulfatul de bariu, $BaSO_4$, insolubil. Se îndepărtează precipitatul prin filtrare. În filtrat se adaugă carbonat de amoniu, îndepărtîndu-se astfel ionii Ba^{2+} sub formă de carbonat de bariu, care se filtrează. Soluţia rămasă este evaporată la sec şi calcinată slab pentru a volatiliza sărurile de amoniu. Reziduul este dizolvat în apă, iar soluţia rezultată este împărţită în două.

În prima porţiune de soluţie se caută sodiul, prin proba de colorare în galben a flăcării, sau prin tratare cu hexahidroxistibiat de potasiu, $K[Sb(OH)_6]$, care dă cu cationul Na^+ un precipitat alb, cristalin, de $Na[Sb(OH)_6]$. Uneori acest compus precipită greu şi de aceea este nevoie să se frece pereţii eprubetei cu o baghetă, pentru a induce precipitarea.

În cea de-a doua porţiune de soluţie se caută potasiul. Pentru aceasta se adaugă acetat de sodiu şi acid tartric care precipită tartratul acid de potasiu, $KHC_4H_4O_6$.

Identificarea ionului de amoniu. Analiza cationilor este de obicei completată cu analiza cationului de amoniu, NH_4^+, care este frecvent întîlnit în săruri.

Am văzut că în cursul operațiilor de separare a cationilor metalelor se introduc în soluție ioni NH_4^+ o dată cu reactivii folosiți. Cationul de amoniu trebuie deci să fie căutat în amestecul inițial.

O porțiune din soluția inițială este încălzită cu NaOH solid. Amoniacul degajat poate fi recunoscut datorită mirosului său caracteristic sau prin colorarea în albastru a hîrtiei roșii de turnesol ținute deasupra soluției.

EXPERIENȚĂ. *a*. Urmînd procedeul descris mai sus, se analizează o soluție cunoscută ce conține cationi de metale. La prepararea soluției se va avea grijă să nu se introducă anioni care precipită de la început cationii din soluție.

b. Se analizează o soluție cu compoziție necunoscută.

SOLUȚIILE EXERCIȚIILOR

Exercițiile de la pagina 19

1. *a.* Nu; *b.* da.

2. Topirea gheții dintr-un amestec de apă și gheață; dizolvarea zahărului în apă etc.

3. Înghețarea parțială a apei; separarea de cristale la evaporarea unei soluții prin încălzire etc.

4. Cărămidă, lapte, hîrtie, carne, cenușă etc.

5. *a, b.* Fenomene fizice; *c.* fenomen chimic.

6. 1382,4 kg.

7. 0,8 g/cm^3.

8. 4 faze: aer, petrol, apă și mercur.

9. 2 faze.

10. 3 faze: apă (lichidă), gheață solidă) și nisip (solid); 2 substanțe: apă și nisip.

11. Se tratează amestecul cu apă, în care se dizolvă numai sarea. Se filtrează; pe filtru rămîne nisipul. Prin evaporarea soluției apoase se obține sarea.

Exercițiile de la pagina 31

1. Vezi pag. 21.

2. Vezi pag. 22.

3. *a.* H, Li, B, N, F, Al, S, I, Au, U.
   b. Heliu, carbon, oxigen, sodiu, fosfor, clor, calciu, argint, mercur.

4. Circa 0,022%

5. Vezi paginile 25 și 26

6. Vezi pag. 26.

7. Trei electroni; sarcina nucleului va fi +3.

8. *a.* 10; *b.* 10; *c.*10; *d.*18; *e.* 18; *f.* 36.

9. Am numit *element* o specie de atomi cu aceeași sarcină nucleară (deci cu același număr atomic *Z*). Am văzut însă că un element poate fi constituit din atomi care, deși au sarcină nucleară identică, diferă prin numărul de neutroni din nucleu și deci prin masă. Aceștia sînt *izotopii*. Un element este deci o specie de atomi cu aceeași sarcină nucleară (același număr atomic *Z*), însă cu mase ce pot fi diferite.

10. *a.* $7p+7n$, $7p+8n$; *b.* $9p+10n$; *c.* $17p+18n$, $17p+20n$; *d.* $92p+142n$, $92p+143n$, $92p+146\ n$.

11. Vezi pag. 23 și pag. 27.

12. *a.* ^{4}He; *b.* ^{18}O; *c.* ^{32}S; *d.* ^{54}Fe; *e.* ^{56}Fe; *f.* ^{208}Pb.

13. *a.* 3; *b.* 5; *c.* 7; *d.* 9; *e.* 11; *f.* 16; *g.* 18.

14. Masele izotopilor oxigenului nu sînt egale cu numerele lor de masă, ci sînt mai mici. În general, masa unui atom este mai mică decît suma maselor particulelor elementare independente.

Exercițiile de la pagina 40

1. *a.* 3; *b.* 4; *c.* 4; *d.* 5; *e.* 6.

2. *a.* Arsenul; *b.* sodiul; *c.* ferul; *d.* iodul.

3. Oxigenul.

4. Cîte patru electroni fiecare.

5. *a.* ^{58}Ni; *b.* ^{79}Br.

6. *a.* S; *b.* Ca; *c.* Mn; *d.* Xe.

7. *a.* ^{64}Zn; *b.* $1s^2$, $2s^2p^6$, , $3s^2p^6d^{10}$, $4s^2$.

Exercițiile de la pagina 48

1. *a.* Au același număr de electroni în substraturile exterioare *s* și *p*: doi electroni în *s* și un electron în *p*;

b. Au substraturile 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s* și 3*p* complet ocupate, iar al patrulea grup de substraturi cu energie apropiată (4*s*, 3*d* și 4*p*) în curs de ocupare.

c. Elementele dintr-o grupă au același număr de electroni în substraturile de același tip din grupul exterior de substraturi cu energie apropiată. La elementele dintr-o perioadă este în curs de ocupare același grup de substraturi cu energie apropiată.

2. *a.* Fluorul; *b.* azotul; *c.* litiul.

3. Numărul grupei este egal cu numărul de electroni din ultimul strat.

4. *a.* N; *b.* Ne; *c.* Si; *d.* Zn.

5. Elemente electropozitive: Al, Ba, Be, K, Mg, Li, Ca; elemente electronegative: P, I, N, S, Br.

6. Argonul are o configurație electronică stabilă și de aceea nu primește și nici nu cedează electroni, fiind deci inert chimic. Configurația electronică a clorului și a potasiului diferă foarte puțin de cea a argonului (printr-un electron) și tocmai de aceea aceste elemente au o tendință puternică de a primi și respectiv de a ceda un electron. Clorul și potasiul sînt deci elemente foarte reactive, însă reactivitatea lor este opusă, căci clorul primește, în timp ce potasiul cedează un electron.

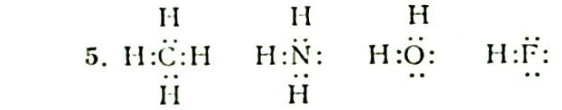
Exercițiile de la pagina 55

1. *a.* 3; *b.* 7; *c.* 1; *d.* 6; *e.* 2.

2. Legătură ionică. $2Na\cdot + :\ddot{S}: \longrightarrow 2\ Na^+\ S^{2-}$.

3. *a.* H_2S; *b.* legături covalente; *c.* valența 2.

4. *a.* $2Li + O \longrightarrow Li_2O$; *b.* $Ca + 2F \longrightarrow CaF_2$. În ambele reacții se formează substanțe ionice.

5. 

6. Atomul de azot are în ultimul strat 5 electroni. Pentru completarea octetului mai are nevoie de 3 electroni. Formulele sînt: NH_3, NCl_3, NF_3.

7. Vezi paginile 50 și 51.

8. Clorura de magneziu nu este formată din molecule, ci din ioni (Mg^{2+} și Cl^-).

9. *a.* 32; *b.* 71; *c.* 17; *d.* 44.

Exercițiile de la pagina 62

1. $Zn + Cl_2 \longrightarrow ZnCl_2$;

Din această ecuație se vede că un atom de zinc se combină cu o moleculă de clor. Aceasta înseamnă că 65 g zinc se combină cu 71 g clor.

2. $CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$

3. 2,03 g zinc.

4. *a.* Rămîn necombinate 22 g fier; *b.* 44 g FeS.

5. *a.* $CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$; *b.* 4,4 kg CO_2.

6. 5,5 g substanță D.

Exercițiile de la pagina 75

1. 2,5 litri.

2. 41,0 litri.

3. 54,6°.

4. 110,6 atm.

5. 0,025 moli.

6. 10 moli.

7. 1,5 moli.

8. 96 488 $\simeq$ 96 500 coulombi.

9. LiF = 26 g; NaCl = 58,5 g; KBr = 119 g.

10. 28 grame.

11. $3{,}5 \times 10^{11}$ molecule.

12. H = $1{,}66 \times 10^{-24}$ g; C = 2×10^{-23} g; O = $2{,}67 \times 10^{-23}$ g; $H_2O = 3 \times 10^{-23}$ g; $NH_3 = 2{,}83 \times 10^{-23}$ g; $CH_4 = 2{,}67 \times 10^{-23}$ g.

13. *a.* $3{,}73 \times 10^{-10}$ atm; *b.* presiunea ar fi aceeași, adică $3{,}73 \times 10^{-10}$ atm; *c.* $3{,}73 \times 10^{-9}$ cm^3, în ambele cazuri.

14. 0,197 g Cl_2.

15. 28.

16. Densitatea = 0,714 g/l; densitatea relativă = 0,554.

17. 17,85 g/l.
18. CH_4:0,714 g/l; 0,554 . NH_3 : 0,759 g/l; 0,588 . HCl : 1,63 g/l; 1,26.
19. *a*. 3 $H_2 + N_2 \longrightarrow 2\ NH_3$; *b*. 0,09 moli H_2.
20. 2,5 moli O_2.
21. 3×10^{23} molecule H_2 și 3×10^{23} molecule Cl_2.
22. *a*. $N_2H_4 + 2\ H_2O_2 \longrightarrow N_2 + 4\ H_2O$; *b*. 2,12 kg H_2O_2.
23. 64,3% cupru în CuCl; 47,4% cupru în $CuCl_2$.
24. CH_4

Exercițiile de la pagina 88

1. Învelișul electronic fiind identic, ionul F^- are o sarcină nucleară pozitivă mai puțin, iar ionul Na^+ una mai mult decît atomul de Ne.
2. 56,3 g argint.
3. 13,92 g gaz.
4. 2970 amperi.
5. 59.
6. 0,235 grame
7. 0,305.
8. 6×10^{23} ioni de calciu; $1,2 \times 10^{24}$ ioni de clor.
9. 219 ore.
10. Cristalele de iod sînt compuse din molecule I_2 (v. p. 87); iodura de potasiu (KI) posedă o rețea ionică, analogă cu a clorurii de sodiu, alcătuită din ioni K^+ și I^-.
11. Vezi pagina 87.

Exercițiile de la pagina 98

1. Cu ajutorul căldurii, luminii, electricității, sau prin reacții chimice.
2. Potasiul: 0,287 litri; sodiul: 0,487 litri. Întrucît atît sodiul cît și potasiul reacționează în întregime cu apa, cantitatea de hidrogen degajată nu depinde de reactivitatea metalului. După cum se vede, 1 g de sodiu produce mai mult hidrogen decît 1 g de potasiu, deoarece echivalentul sodiului este mai mic decît al potasiului.
3. *a*. $CH_4 \longrightarrow C + 2\ H_2$; *b*. 20 litri.
4. 12,155 kg zinc.
5. 5 litri metan și 20 litri hidrogen.
6. Ionul pozitiv nu are nici un electron, atomul liber are un electron, iar ionul negativ are doi electroni.
7. Primul amestec: 26,6% oxigen și 73,4% hidrogen; al doilea amestec: 40% oxigen și 60% hidrogen

Exercițiile de la pagina 116

1. *a*. 1; *b*. 2; *c*. 3; *d*. 4; *e*. 5; *f*. 6; *g*. 7; *h*. 8.
2. Ag_2O HgO Cu_2O.

3. 3g $KClO_3$.
4. 0,985 litri.
5. 22,4 litri.
6. Umiditatea relativă 80%.
7. 12,5 g $CuSO_4.5H_2O$.
8. 1120 cm^3 oxigen.
9. 3,19 tone.

Exercițiile de la pagina 125

1. 371,2 g KOH.
2. 49 g acid sulfuric.
3. 40,62%.
4. 13,75%

5. *a*. Soluția este bazică; *b*. 5,77% NaOH, 8% NaCl, 86,21% H_2O.
6. *a*. $2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$;
   b. 12,2 atm, independent de volumul sticlei.
7. 118.
8. 182.
9. 0,764°.
10. 0,83 g/100 g apă.

Exercițiile de la pagina 138

1. 887 kg, respectiv 280 m^3 clor.
2. Se degajă exact cantitatea necesară de hidrogen.
3. 266,2 g, respectiv 84 litri clor.
4. 6 atmosfere.
5. 5,85 g NaCl.
6. 56 litri.
7. Reacția nu este posibilă; iodul elementar *nu* poate pune în libertate brom din combinațiile acestuia.

Exercițiile de la pagina 149

1. Vezi pagina 143.
2. Soluția este bazică.
3. Soluția este bazică.
4. 2×10^{-1} moli/l.
5. 10^{-9} moli/l.
6. Concentrația ionilor HO^- este mai mare în soluția cu concentrația de 0,001 moli/l.

7. Ionizarea scade.

8. *a.* $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + HO^-$

$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + HO^-$

b. Reacție de hidroliză; *c.* Apa se comportă ca un acid; *d.* Soluția este bazică.

Exercițiile de la pagina 166

1. *a.* 2,5 litri aer; *b.* 1,428 g sulf.

2. La 450°, $d = 4{,}316$ g/l; la 850°, $d = 0{,}6946$ g/l.

3. *a.* 21%; *b.* 15%.

4. 1428 g sulf.

5. 43,75 grame.

6. 1,4 g/ml.

Exercițiile de la pagina 188

1. $N_2 = 76{,}69\%$; $O_2 = 23{,}3\%$.

2. $5{,}065 \times 10^{15}$ tone aer; $1{,}180 \times 10^{15}$ tone oxigen.

3. Gazul obținut din aer este azot, dar mai conține și gaze inerte mai grele (în special argon).

4. Butelia explodează înainte de a ajunge la temperatura camerei, la care gazul, limitat la volumul de 40 litri, ar avea presiunea de 560 atm.

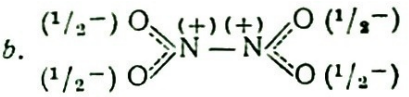
5. Echilibrul se va deplasa în sensul descompunerii amoniacului în azot și hidrogen.

6. 5,2%.

7. NO.

8. *a.* Toți atomii sînt legați la fel.

b.



9. 420 litri.

Exercițiile de la pagina 201

1. 4,344 m^3.

2. Cîte 8 electroni în toate aceste combinații.

3. 1,88% H_3PO_4 și 3,5% HCl.

4. 2,698.

Exercițiile de la pagina 226

1. În toate aceste minerale proporțiile dintre atomii de metal de carbon și de oxigen sînt aceleași (se poate scrie pentru ele o formulă generală $MeCO_3$). Conținutul cel mai mare de carbon îl are deci mineralul în care metalul are masa atomică cea mai mică, adică, *magnezita*.

2. *a*. Se ard separat două cristale cu volume egale din cele două substanțe, iar bioxidul de carbon format în cele două cazuri se trece prin cîte un tub umplut cu NaOH, care absoarbe CO_2 transformîndu-se în Na_2CO_3. Prin cîntărirea tuburilor înainte și după trecerea gazului se poate afla, prin diferență, cantitatea de CO_2, care va fi mai mare în cazul diamantului. Cristalul inițial de diamant conținea deci un număr mai mare de atomi de carbon decît cristalul de grafit cu același volum.

b. Se determină densitatea celor două substanțe, măsurînd masa și volumul a cîte unei probe din fiecare și făcînd apoi raportul acestor mărimi ($\rho = m/V$). Se găsește pentru diamant $\rho = 3{,}5$ g/cm^3, iar pentru grafit ($\rho = 2{,}2$ g/cm^3.

3. 2,26 moli.

4. 1,773 m^3.

5. CO_2, H_2O și N_2.

6. 4,469 m^3.

7. Nu. Gazul folosit trebuie nu numai să nu întrețină arderea și să nu ardă el însuși, dar să fie și mai greu decît aerul, pentru a rămîne un timp peste suprafața incendiată. Azotul, care este puțin mai ușor decît aerul, ar difuza repede.

8. *a*. $CaCO_3 + 2\ HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$

$NaHCO_3 + HCl \longrightarrow NaCl + CO_2 + H_2O$

b. Clorură de calciu și clorură de sodiu (acidul clorhidric este un gaz, astfel că excesul de HCl se pierde la evaporarea soluției).

9. Vezi paginile 213, 214, 215 și 222, 223.

Exercițiile de la pagina 230

1. $2\ B_2O_3 + 7\ C \longrightarrow B_4C + 6\ CO$

2. 1,25 g/l.

3. 47,12%.

Exercițiile de la pagina 245

1. Vezi pag. 231 și paginile următoare.

2. Vezi pag. 233

3. Vezi pag. 235

4. În amîndouă reacțiile se produce aceeași cantitate de hidrogen.

5. *a*) Spre dreapta; *b*) spre stînga; *c*) spre stînga.

6. Din ecuația globală a proceselor chimice din acumulator se vede că în timpul descărcării se consumă acid sulfuric și se produce apă, adică acidul se diluează, deci densitatea lui scade (apa are densitatea 1, iar acidul sulfuric de 98% are 1,84).

7. Bioxid de sulf, SO_2, folosit pentru fabricarea acidului sulfuric.

Exercițiile de la pagina 253

1. Rezultatul poate fi prezentat sub forma tabelului următor:

Straturi	Număr de electroni la elementele:					
	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
1	2	2	2	2	2	2
2	1	8	8	8	8	8
3		1	8	18	18	18
4			1	8	18	32
5				1	8	18
6					1	8
7						1

2. 0,46 moli/l.
3. 393 kg Na și 191,5 m^3 clor.
4. Amîndouă substanțele se comportă ca niște acizi.
5. $Na_2CO_3 + 2\ HCl \longrightarrow 2\ NaCl + CO_2 + H_2O$
6. 0,37 kg.

Exercițiile de la pagina 261

1. Valența 2.
2. *a*. SrO; *b*. $Ba(OH)_2$; *c*. $MgCl_2$; *d*. $CaHPO_4$; $Ca(H_2PO_4)_2$; *f*. CaH_2; *g*. $Ca(NH_2)_2$.
3. Magneziul este acoperit cu o peliculă de oxid insolubil în apă, care îl protejează. Prin amalgamare, formarea oxidului este împiedicată. Totodată se formează o pilă electrică în care se consumă, bineînțeles, metalul mai activ, adică magneziul.
4. Vezi pag. 257
5. Vezi pag. 257
6. $Mg + H_2O \longrightarrow MgO + H_2$ (vezi pag. 257).
   $4\ Mg + Mn_3O_4 \longrightarrow 4\ MgO + 3\ Mn$ (vezi pag. 237).
7. 532 kg.

Exercițiile de la pagina 267

1. $AlO(OH) + NaOH + H_2O \longrightarrow Na[(Al(OH)_4)]$
2. 540 kg.
3. Aluminiul dezlocuiește cuprul, conform ecuației:
   $$2\ Al + 3\ CuSO_4 \longrightarrow 3\ Cu + Al_2(SO_4)_3$$
4. *a*. $NH_4Al\ (SO_4)_2 \cdot 12H_2O$
   b. 333 g $Al_2\ (SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ și 66 g $(NH_4)_2SO_4$

Exercițiile de la pagina 271

1. Vezi pag. 268
2. Vezi pag. 269 și pag. 270.
3. $2\ PbS + 3\ O_2 \longrightarrow 2\ PbO + 2\ SO_2$

$2\ SO_2 + O_2 \xrightarrow{\text{catalizator}} 2\ SO_3$

$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$

427 kg.

Exercițiile de la pagina 276

1. Vezi pag. 273
2. Vezi pag. 274
3. Vezi pag. 274
4. Vezi pag. 275

Exercițiile de la pagina 289

1. Vezi pag. 277.
2. *a*. Fe_2O_3; *b*. 3,19% C; *c*. Fontă.
3. *a*. 666 kg; *b*. 689 kg
4. Vezi pag. 280.
5. $FeCl_3 + 3\ H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + 3\ HCl$

Exercițiile de la pagina 297

1. $3\ Cu + 2\ HNO_3 \longrightarrow 3\ CuO + 2\ NO + H_2O$

$3\ CuO + 6\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 3\ H_2O$

$3\ Cu + 8\ HNO_3 \longrightarrow 3\ Cu(NO_3)_2 + 2\ NO + 4\ H_2O$

2. Se tratează soluția cu exces de amoniac care precipită ferul ca $Fe(OH)_3$ și dizolvă cuprul ca $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Cele două substanțe se pot separa apoi prin filtrare.
3. 26,5% Ag.
4. $Hg(NO_3)_2 + 2\ NaOH \longrightarrow HgO + 2\ NaNO_3 + H_2O$

INDEX ALFABETIC

u = vezi şi paginile următoare

Acetat de plumb 270
— — sodiu 145
Acetilenă 218
Acid acetic 139, 145, 174, 205, 215
— arsenic 200
— arsenios 200
— azotic 181 u, 184, 186
— — , întrebuinţări 183
— — , preparări 181
— — , proprietăţi 181
— azotos 114, 181, 184
— boric 228, 229, 230
— bromhidric 133 u, 159
— carbonic 215
— cianhidric 218
— citric 139
— clorhidric 52, 58, 92, 130, 132, 133 u, 145, 299
— cloric 136 u
— cloroauric 295
— cloros 136 u
— conjugat bazei 144
— fluorhidric 133 u
— fluorosilicic 221
— formic 211
— fosforic 193, 194, 196
— — , întrebuinţări 197
— fosforos, 193, 195
— hipocloros 132, 136 u
— hipofosforos 195
— iodhidric 114, 131, 133 u, 159
— percloric 136 u
— pirofosforic 195
Acid polifosforic 194, 195
— silicic 221, 222
— sulfhidric 155
— sulfuric 59, 133, 157 u, 165, 240
— — , întrebuinţări 163
— — , obţinere industrială 159 u
— — fumans, v. Oleum
— sulfuros 114, 156 u
— tiosulfuric 163
Acizi 92, 112, 139 u, 213, 237, 252, 259, 265
— , definiţie 140
— monobazici 142
— polibazici 142
— slabi 144
— tari 144
Acumulator de plumb 240
Actinide 43, 274
Aer 100, 120, 168 u
— , compoziţie 168
— , întrebuinţări 170
— , proprietăţi 169
— lichid 169, 171
Agenţi oxidanţi 115
— reducători 115
Alamă 235, 292
Alaun de aluminiu şi potasiu, v. Sulfat dublu de aluminiu şi potasiu
Alauni 267
Alcool metilic 211
Aliaje 234
Aluminat de sodiu 237, 262, 265
Aluminiu 235, 237, 244, 262, 283, 292, 300

Aluminiu, compuşi 266
— ,întrebuinţări 267
—, obţinere 262
—, proprietăţi chimice 264
—, — fizice 263
—, stare naturală 262
Aluminotermie 244, 265
Amalgam de sodiu 251
Amalgame 296
Amestecuri 12, 15 u, 57
— de gaze 73
Amidură de calciu 257
— — sodiu 249, 250
Amiduri 249, 257
Amoniac 139, 172 u, 178, 179, 211, 216, 218, 249, 257
—, întrebuinţări 177
—, obţinere 172
—, proprietăţi 175
Analiză 58
Anhidridă carbonică, v. Bioxid de carbon
— sulfurică v. Trioxid de sulf
— sulfuroasă, v. Bioxid de sulf
Anhidride de acizi 139, 236, 252
Anhidrită 151
Anioni 80
Antracit 205
Aparat Kipp 92
Apă 53, 57, 59, 92, 94, 97, 107 u, 193 211, 237, 249, 257, 265
—, asocierea moleculelor 109
—, ionizare 146
—, proprietăţi chimice 112
—, — fizice 108
—, stare naturală 106
— de cristalizare 111
— — var 258
— dură 107, 260
— minerală 108
— oxigenată 112 u, 248
— —, proprietăţi chimice 113
— —, — fizice 113
— potabilă 107
— regală 183, 295
Apatită 190
Ape reziduale 107
Aramă, v. Cupru
Arderi 102
Argilă 224, 226
Argint, 58, 81, 82, 114, 183, 243, 293, 299
—, compuşi 293
—, întrebuinţări 294
—, proprietăţi chimice 293
—, — fizice 293
—, stare naturală 293
Argon 170
Arsen 198 u
—, stare naturală 198
— elementar 198
Arseniţi 200
Arsenopirită 198
Astatin 126
Atomi 21 u
—, dimensiuni 30
—, masă 28
—, structură 21 u
— liberi 87, 97, 130
Aur 295
—, întrebuinţări 295
—, proprietăţi 295
—, stare naturală 295
Auripigment 198
Azbest 224
Azot 168 u, 172, 179, 229, 236
—, biochimie 186
—, întrebuinţări 172
—, obţinere 171
—, proprietăţi 171
Azotat de amoniu 177, 183, 184
— — argint 58, 81, 243, 293
— — plumb 270
— — potasiu 183, 184
— — sodiu 183
Azotaţi 183
Azotit de amoniu 171
— — sodiu 178, 185
Azoturi 236

Barită 151
Bariu 254 u, 301
Bauxită 262
Baze 139 u

Baze, definiţie 140
— monoacide 142
— poliacide 142
— slabe 144
— tari 144
Bentonite 224
Beril 255
Beriliu 237, 254
Beton 226
Bicarbonat de calciu, v. Carbonat acid de calciu
— — sodiu, v. — — — sodiu
Bioxid de azot, v. Hipoazotidă
— — carbon 202, 211, 212, 216, 218, 252, 259, 279
— — —, întrebuinţări 214
— — — ,proprietăţi 213
— — mangan 101
— — plumb 240, 270
— — siliciu 135, 190, 219, 221, 222
— — staniu 269
— — sulf 154, 156 u, 157, 161, 166, 178, 269
Blendă 151, 243, 295
Bor 228
—, întrebuinţări 229
—, obţinere 228
—, proprietăţi 228
—, stare naturală 228
Borani 229, 230
Boraţi 229
Borax 228, 229, 230
Brom 126 u
Bromură de argint 294
— — sodiu 128
Bronz 292
Bronzuri de aluminiu 292
Butan 209

Calcar 202, 255
Calciu 250, 254 u, 301
Calcopirită 151, 290
Calcosină 290
Calcule chimice 74
Calomel, v. Clorură mercuroasă
Caolin 224
Caolinită 224
Caracter electronegativ 45 u
Caracter electropozitiv 45 u
Carbid, v. Carbură de calciu
Carbon 28, 59, 91, 92, 159, 202 u, 217, 256, 285
—, biochimie 218
—, stare naturală 202
Carbonat acid de calciu 217, 259
— — — sodiu 213, 216
— de amoniu 177, 301
— — calciu 212, 217, 258, 259
— — magneziu 202
— — sodiu 215, 224, 251, 253, 260
Carbonaţi 212, 214, 215
Carborund 220
Carbură de bor 229, 230
— — calciu 218, 256
— — fer 281
— — siliciu 220
Carburi 256
Casiterită 269
Catalizatori 101, 113
Catene 208
Cationi 80
Cationii metalelor, separare şi identificare 298 u
Cărbune 184, 190, 210, 243, 250, 266, 269 278, 295
— brun 205
— de lemn 205
Cărbuni artificiali 205 u
Cărbuni de pământ. v. Cărbuni naturali
— fosili, v — —
— naturali, 205
Celulă osmotică 122
Cementită, v. Carbură de fer
Ceramică 224
Cesiu 246 u
Chimie, definiţie 11, 26
— organică 209
Chimioluminescenţă 192
Cianură de sodiu 218, 250
Ciment 226
Cinabru 296

Clor 50, 52, 80, 81, 126 u, 136, 217, 266, 287
Cloramină 178
Clorat de potasiu 101, 137
Clorat de sodiu 137
Clorofilă 209, 275
Clorură cuprică 81, 292
— de aluminiu 266, 267
— — amoniu 141, 147, 172, 177
— — argint 294
— — bariu 163
— — bor 228
— — magneziu 51, 255
— — sodiu 50, 80, 81, 84, 126, 127, 133, 216, 247, 251
— — var 136
— ferică 288, 289
— feroasă 58
— mercurică 265, 297
— mercuroasă 296
— stanică 269
— stanoasă 269
Cocs 206, 278
Coeficient de absorbţie 120
Combinaţii chimice 23, 57 u
— complexe 274
— organice 208 u
Compuşi chimici, v. Combinaţii chimice
Concentraţie 118
— molală 118
— molară 118
— procentuală 118
Condiţii normale 72
Configuraţie electronică 70
Constantan 235
Constantă crioscopică 121
Constantă ebulioscopică 121
Constante fizice 14
Corindon 262
Cositor, v. Staniu
Criolită 126, 262
Cristale 64, 66
— atomice covalente 86, 87
— ionice 84
— moleculare 86
Cristalizare 16
— fracţionată 18
Crom 287
Cuarţ 222, 224
Cupru 81, 82, 183, 235, 238, 290 u, 299
— , combinaţii 291
— , proprietăţi chimice 290
— , — fizice 290
— , întrebuinţări 292
— , obţinere 290
— , rafinare 241
— , stare naturală 290
— electrolitic 82

Decantare 15
Densitate 14
— relativă 73
Descompunere fotochimică 90, 241
— termică 90, 241
Deuteriu 27
Diamant 202, 203
Diboran 229
Difosfină 193
Difuziune 67, 94, 122
Distilare 18
— fracţionată 19
Dizolvant 118
Dizolvat 118
Dolomită 202, 255
Dublet de electroni 38
Duraluminiu 267

Echilibru chimic 131
Echivalent chimic 60
— electrochimic 83
Ecuaţii chimice 50
Efuziune 94
Electroliţi 78
Electroliză 59, 78 u, 90, 100, 116, 127, 148, 241, 251, 263
Electroni 21, 33 u
— de valenţă 49
Electrozi de cărbune 207
Elemente 23 u
— , obţinere 90

Elemente, răspîndire în natură 90
— , structură 87
— electronegative 45 u
— electropozitive 45 u
— tranziţionale 38, 272 u
Etan 209

Factori 124
Faraday 84
Faze 15
Făina lui Thomas 284
Fenomene chimice 13
— fizice 13
Fer 58, 92, 159, 235, 244, 277 u, 300
— , compuşi 288
— , întrebuinţări 289
— , metalurgie 278 u
— , proprietăţi chimice 287
— , — fizice 285
— , ruginire 244
— , stare naturală 277
— , varietăţi tehnice 277
— piroforic 96
Fermentaţie alcoolică 213
Ferosiliciu 286
Fier 278
Filtrare 15
Flotaţie 243
Fluor 126 u
Fluorită, v. Fluorură de calciu
Fluorură de calciu 126, 133, 221
Fondanţi 279
Fontă 278
Forme alotropice 88
Formiat de sodiu 212
Formule chimice 50
Fosfat biacid de sodiu, v. Fosfat monosodic
— de calciu 194, 195
— — sodiu, v. Fosfat trisodic
— disodic 194
— monoacid de sodiu, v. Fosfat disodic
— monosodic 194
— trisodic 194, 260
Fosfaţi 194, 197
Fosfină, v. Hidrogen fosforat
Fosfor 133, 190 u, 279, 286
— , biochimie 197
— , forme alotropice 191
— , întrebuinţări 193
— , obţinere 190
— , proprietăţi chimice 191
— , — fizice 191
— , stare naturală 190
— alb 191
— negru 191
— roşu 191
Fosforite 190
Fotografie 294
Franciu 246 u
Fulminat de mercur 184
Furnale 279

Galenă 151, 269
Gangă 243
Gaz de apă 92, 210
— — cocserie 211
— — generator 210
Gaz de sinteză 210
Gaze 64 u
— , solubilitate 120
— condensabile 129
— inerte, v. Gaze rare
— nobile, v. — —
— permanente 129, 169
— rare 42, 45, 170 u
— — , întrebuinţări 171
— — , proprietăţi 170
Germaniu 268
Gheaţă 110
Ghips 151, 255
Grafit 202, 203
Grupe 43, 45
— analitice 298
Gudron 205

Halogenii 42, 126 u, 155, 157, 228, 236, 248, 256, 264, 296
— , obţinere 126

Halogenii, proprietăţi chimice 129
—, — fizice 128
—, stare naturală 126
Halogenuri 236
— de argint 135
Heliu 23, 170
Hematită 277
Hidracizi 141
Hidracizii halogenilor 133 u
— — ,obţinere 133
— —, proprietăţi 134
Hidragir, v. Mercur
Hidraţi 111
Hidrazină 178
Hidrocarburi 208
Hidrofluorură de amoniu 135
Hidrofluorură de potasiu 126
Hidrogen 23, 26, 51, 52, 57, 58, 59, 91 u, 130, 148, 172, 210, 211, 220, 236, 237, 242, 249, 257
—, caracter chimic general 96
—, obţinere 91
—, proprietăţi chimice 94
—, — fizice 92
—, stare naturală 91
— arseniat 199
Hidrogen fosforat 193
— sulfurat 58, 151, 154 u, 159, 299
Hidroliză 112
Hidroxid de aluminiu 265, 266
— — calciu 136, 139, 216, 251, 258,260
— — cupru 291
— — litiu 139
— — magneziu 257, 259
— — potasiu 139
— — sodiu 92, 127, 139, 185, 212, 250 u, 262
— feric 288
— feros 288
— tetramino-cupric 291
Hidroxilamină 178
Hidroxizi 105, 112, 237
— alcalini 237, 249, 250 u, 257
— —, întrebuinţări 252
— —, obţinere 250
— —, proprietăţi 252
Hidrură de calciu 257
Hidrură de litiu-aluminiu 266, 267
— — sodiu 249
Hidruri 96, 236
— de bor, v. Borani
— ionice 97, 249, 257
Hipoazotidă 161, 180, 184, 185
Hipoclorit de sodiu 136
Hornblende 224
Huilă 205

Impurităţi 15
Iod 126 u
Iodură de argint 294
— — potasiu 105, 128
Ion amoniu, 147, 176, 303
— azotat 186
— hidroniu 142
— hidroxil 140
— hidrură 97, 239
— peroxid 112, 248
— sulfat 165
— tiosulfat 166
Ioni 25, 78 u
— complecşi, v. Ioni poliatomici
— poliatomici 82
Ionizare 145
Ipsos 259
Izotopi 26

Îngrăşăminte chimice 187, 197
Înveliş de electroni 33 u, 44

Kripton 170

Lantanide 38, 43, 274

Lapte de var 258
Legătură coordinativă 165, 176, 275
— covalentă 51
— — polară 119
— de hidrogen 109
— dublă 53
— electrovalentă 50
— ion-dipol 119

Legătură ionică, v. Legătură electrovalentă
— metalică 232
— simplă 52
— triplă 53
Legături chimice 49 u
Legea Boyle-Mariotte 65
— conservării atomilor 62
— — masei 61
— echivalenților în electroliză 82 u
— lui Avogadro 70
— — Charles 66, 69
— — Dalton 120
— — Gay-Lussac 66, 69
— — Henry 120
— proporțiilor constante 60
— — multiple 60
— volumelor la combinarea gazelor 69
Lignit 205
Limonită 277
Litargă. v. Oxid de plumb
Litiu 23, 246 u

Macromolecule 153
Magnaliu 267
Magnetită 277
Magnezită 202, 255
Magneziu 51, 58, 132, 219, 237, 254 u, 276, 302
Mangal, v. Cărbune de lemn
Mangan 235, 279, 283, 286
Marmură 202, 217, 255
Masă atomică 28 u
— moleculară 54, 72, 124
Materiale 12
Mercur 127, 251, 265, 293, 296, 299
—, compuși 296
—, întrebuințări 297
—, proprietăți 296
—, stare naturală 296
Metale 47, 92, 159, 231 u
—, coroziune 244
—, locul în sistemul periodic 231
—, metode de obținere 240
—, proprietăți chimice 235
—, — fizice 231
—, structura policristalină 234
Metale alcaline, 42, 246 u, 302
— —, identificare 249
— —, întrebuințări 250
— —, obținere 247
— —, proprietăți chimice 248
— —, — fizice 247
— —, — fiziologice 250
— —, stare naturală 246
— alcalino-pământoase 254 u
— —, identificare 260
— —, întrebuințări 257
— —, obținere 255
— —, proprietăți chimice 256
— —, — fizice 255
— —, — fiziologice 261
— —, stare naturală 255
— comune 238
— nobile 238
— tranziționale 272 u
— —, caracter chimic general 274
— —, învelișuri de electroni 272
— —, locul în sistemul periodic 272
Metalurgie 241
Metan 91, 208, 210, 217, 218
Mică 224
Minereuri 241
Miniu de plumb 245, 270
Mol 71
Molecule 51, 87
— polare 119
Molibden 287
Monoxid de clor 137
Montmorilonită 224
Mortar 258

Negru de fum 207
Nemetale 47
Neon 170
Neutroni 21
Nichel 235, 287
Nichelină 235
Nisip 222, 226
Nitrați, v. Azotați
Nitrură de bor 229, 230
Nitruri, v. azoturi

Nucleu 21
Număr atomic 23
— de coordinație 275
— — masă 27
Numărul lui Avogadro 71

Octet de electroni 38
Oleum 157
Orbitali atomici 33
— de legătură 52
— moleculari 52
Osmoză 122
Oțel 235, 278, 282 u
Oțeluri aliate 278
— inoxidabile 278
— speciale 278
Oxiacizi 141
Oxid cupric 96, 291
— cupros 290, 291
— de aluminiu 262, 266, 267
— — argint 114, 293
— — azot 179, 184, 185
— — — , obținere 179
— — — , proprietăți 180
— — bor 228, 229
— — calciu 212, 216, 218, 258
— — carbon 92, 205, 210 u, 244, 280
— — — , obținere 210
— — — , proprietăți chimice 211
— — — , — fizice 211
— — magneziu 58, 256, 258
— — plumb 269, 270
— — zinc 243, 295, 296
— feric 96, 156, 161, 245, 265, 288, 289
— fero-feric 287, 288
— feros 288
— mercuric 100, 297
Oxidare 113, 115 u
Oxidări lente 103
Oxido-reducere 115
Oxigen 52, 57, 59, 94, 100 u, 113, 129, 148, 179, 236, 248, 256, 264, 282, 296
— , considerații biochimice 103
— , întrebuințări 103
— , obținere 100
— , proprietăți chimice 102
Oxigen, proprietăți fizice 102
— , stare naturală 100
Oxizi 95, 100, 105, 112, 212, 236, 237, 242
Ozon 104 u, 106, 129, 168

Pasivitate 159, 245, 238
Pat fluidizat 161
Pentaclorură de fosfor 192
Pentoxid de fosfor 190, 192, 193
— — vanadiu 157
Perclorat de potasiu 138
Perhidrol 113
Perioade 43, 45
Permutite 224
Peroxid de bariu 112, 113
— — hidrogen, v. Apă oxigenată
— — sodiu 112, 113, 248
Peroxizi 112
Petrol 202
Piatră de var 202, 212, 226
Pila Daniell 238
— Leclanché 240
Pile electrice 238 u
Pirită 151, 156, 161, 198, 277
Pirofosfat de sodiu 195
Platină 157
Plumb 159, 240, 250, 268 u, 299
Porțelan 224
Potasiu 246 u, 303
Precipitat 15
Presiune de vapori 129
— osmotică 122
— parțială 73
Principiul lui Le Chatelier 173
Proba lui Marsh 199
Procedeul Bessemer 282
— Siemens-Martin 284
— Thomas 283
Produs ionic al apei 147
Propan 209
Protoni 21, 97
Pulbere neagră 184
Punct de fierbere 14, 64
— — topire 14, 18, 64
Puritate 19

Radicali liberi 131
Radiu 254 u, 301
Radon 170
Reacţii acid-bază în soluţie apoasă 142
— chimice 50
— de deslocuire 90, 238, 242
— — disproporţionare 137
— — neutralizare 139
— — oxidare, v. Oxidare
— — reducere, v. Reducere
— endoterme 106
— exoterme 106
— înlănţuite 130
— reversibile 101
Realgar 198
Reducere 114, 115 u, 242
Rodanura de potasiu, v. Tiocianat de potasiu
Rubidiu 246 u
Rubin 262
Rugină 244

Safir 262
Salpetru de Chile 183
Săruri 101, 139 u, 237, 238
Săruri, hidroliză 147, 155, 194, 216, 218 223, 229, 266, 269, 288
— acide 142
— de amoniu 176
— — fosfoniu 193
Schimbători de ioni 224
Semiconductori 220
Seria potenţialelor electrice 238
Siderită 202, 277
Sideroză, v. Siderită
Siderurgie 278 u
Silani 221
Silicat de calciu 190, 282
— — magneziu 282
— — sodiu 223
Silicaţi 219, 223
—, tehnologie 224
— naturali 223, 262
Siliciu 219 u, 286
—, obţinere 219
Siliciu, proprietăţi 220
—, stare naturală 219
Silumin 267
Simboluri chimice 23
Sinteză 58
Sistemul periodic al elementelor 42 u, 54
Smarald 224, 255
Smithsonită 295
Sodă, v. Carbonat de sodiu
— calcinată 253
— caustică, v. Hidroxid de sodiu
Sodiu 50, 80, 92, 112, 132, 228, 246 u, 302
Solubilitate 118
Solubilitatea gazelor 120
Soluţie fiziologică 124
Soluţie hipertonică 124
— hipotonică 124
— saturată 118
Soluţii 12, 118 u, 148
— coloide 223
— izotonice 124
Solvat, v. Dizolvat
Solvatare 111, 119
Solvent, v. Dizolvant
Staniu 268 u, 269, 292, 299
Stare de oxidaţie 164
— gazoasă 64
— lichidă 64, 66
— solidă 64,66
Stări de agregare 64
Steril, v. Gangă
Sticlă 135, 225
Stingerea varului 258
Strat de valenţă 49
Straturi şi substraturi de electroni 33 u
Stronţiu 254 u, 301
Structura atomului 21 u
— substanţelor 21
Sublimare 129
Sublimat, v. Clorură mercurică
Substanţe 12 u
—, caracterizare 13
—, izolarea din amestecuri 15 u
—, proprietăţi 13, 21

Substanțe amfotere 144
— covalente 53, 78
— delicvescente 111
— elementare 23
— gazoase 64 u
— higroscopice 111
— insolubile 118
— ionice 51, 78
Suflător de hidrogen 104
Suflătorul lui Langmuir 93
Sulf 58, 151 u, 159, 184, 217, 236, 248, 256, 264, 279, 286, 287, 296
—, alotropie 152
—, întrebuințări 154
—, obținere 152
—, proprietăți chimice 154
—, — fizice 152
—, stare naturală 151
Sulfat acid de sodiu 133, 156, 163, 178
— de aluminiu 266, 267
— — amoniu 172, 177
— — bariu 163 260
— — calciu 160, 259
— — cupru 81, 82, 158, 159, 163, 238, 242, 292
— — plumb 163, 240
— — sodiu 155, 163
— — zinc 163, 238
— dublu de aluminiu și potasiu 267
— feros 163, 287, 288, 289
Sulfați 163
Sulfit de sodiu 156
Sulfură acidă de sodiu 155
— de amoniu 155, 300
— — arsen 201
— — carbon 58, 217
— — plumb 105, 114, 269, 270
— — sodiu 155
— — zinc 154, 243, 296
— feroasă 58, 154, 288
— mercurică 297
Sulfuri 155, 236
Superfosfat 198
Suspensie 15

Temperatură absolută 67
Tetraborat de sodiu, v. Borax
Tetraclorură de carbon 217
— — siliciu 220, 221
Tetrafluorură de siliciu 135, 220
Tetroxid de azot 186
Tiocianat de potasiu 288
Tiosulfat de sodiu 164
Triclorură de arsen 199, 200
— — fosfor 192
Trioxid de arsen 162, 198, 199, 200
— — azot 184
— — fosfor 193
— — sulf 157 u, 163, 165
Tritiu 27
Turbă 205
Turgescență 124
Turnesol 139 u

Umiditate 106

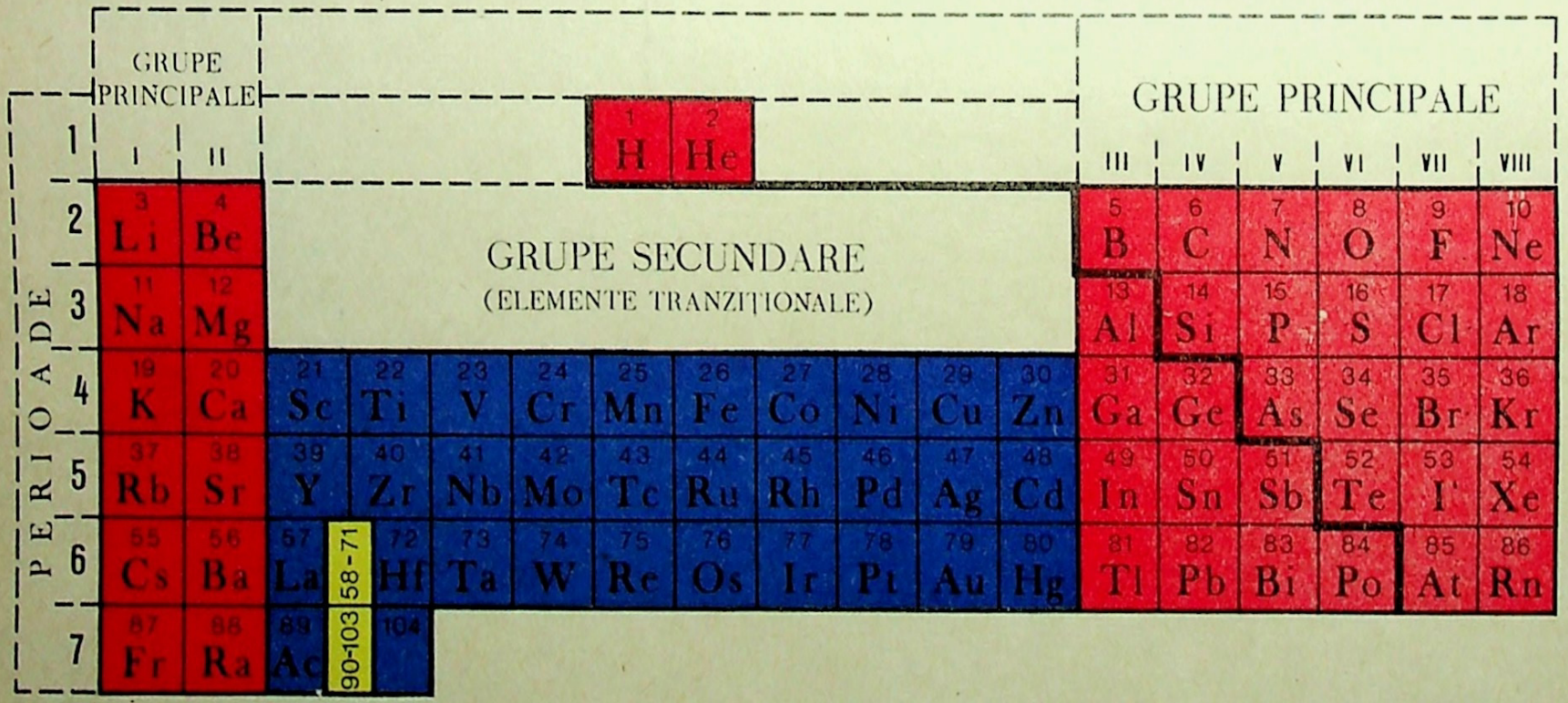
Valență 49, 54
Vanadiu 287
Var stins, v. Hidroxid de calciu
Vase Dewar 213
Volum molar 72

Wolfram 287

Xenon 170

Zahăr 59, 158
Zgură 243, 279, 281
Zinc 58, 92, 235, 237, 238, 259, 300
—, compuși 296
—, întrebuințări 296
—, obținere 295
—, proprietăți 295
—, stare naturală 295

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR



LANTANIDE

57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

ACTINIDE

89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	L